

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS

QD

1

A716

Ser. 13

v. 6

JULY - DEC.

1961

PER

N^os 7-8

JUILLET-AOUT 1961

TREIZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET G. CHAUDRON

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE RÉDACTION : A. WILLEMART

TOME 6 II
(DEUXIÈME SEMESTRE)

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADEMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Contribution à l'étude des éthers orthotitaniques, par Antonin DELUZARCHE	661
Recherches magnétooptiques sur la constitution des composés d'addition des halogénures de bore avec diverses molécules organiques, par J.-P. LAURENT	677
Recherches sur la réactivité de quelques dérivés thiols, par Jean LARROUQUÈRE	733
Équilibres entre métaux et chlorures alcalino-terreux fondus, par Mme Hélène FESCHOTTE-OSTERTAG	791
Préparation et polycondensation des acides amino-II undécanoïques N-substitués, par M. LAVALOU	835
Préparation et polycondensation de dimères de l'acide amino-II undécanoïque N-méthylé et N-éthylé sur la fonction amide, par Bernard CHAUVEL	893
Congrès et Réunions	933
Notes et Informations	933
Livres reçus à la Rédaction	936
Livres nouveaux	937

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL (1961)

FRANCE ET COMMUNAUTÉ FRANÇAISE **70 NF**

Règlement par chèque bancaire, chèque postal (*Compte n° 599, Paris*) ou mandat

BELGIQUE ET LUXEMBOURG **950 fr. belges.**
AUTRES PAYS **19 \$ U.S.A.**

*Prix également payables dans les autres monnaies,
au cours des règlements commerciaux du jour du paiement.*

Règlement par l'une des voies suivantes :

- a) Chèque sur Paris d'une banque officielle,
- b) Virement par banque sur compte étranger,
- c) Mandat international.

Changement d'adresse : **0,50 NF**

ADMINISTRATION ET PUBLICITÉ :

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (vi^e)
Tél. : Danton 56-11 et Odéon 70-81

Secrétaire général de la Rédaction : M. A. WILLEMART
22, rue Gay-Lussac, PARIS-5^e — Tél. : MEDicis 05-03

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit d'une thèse (maximum : 300 exemplaires). En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS ORTHOTITANIQUES

Par ANTONIN DELUZARCHE

Nous exposons ici l'essentiel d'un travail présenté en 1954 (1) en insistant plus particulièrement sur les points qui présentent un caractère plus intéressant, compte tenu des travaux parus jusqu'à ce jour.

Le premier ortho-éther préparé d'une manière certaine fut l'orthotitanate d'éthyle en 1924 (2). Jusqu'à une date assez récente, les ortho-éthers du titane furent ensuite peu étudiés pour provoquer finalement de nombreux travaux dont un certain nombre d'articles d'ensemble (3) (4) donne un bon aperçu.

Préparation.

Deux méthodes générales ont été proposées dans la préparation des ortho-éthers du titane. Ce sont :

1) La méthode de F. Bischoff et H. Adkins (2). Le tétrachlorure de titane agissant directement sur l'alcoolate de sodium.

2) La méthode proposée initialement dans divers brevets de l'I. G. Farben (5). Le tétrachlorure de titane agit directement sur l'alcool en présence de NH_3 ou d'une amine.

(1) A. DELUZARCHE, *Thèse Strasbourg, 1954*, déposée au C.N.R.S., *Bulletin Signalétique*, 1961 [7], 22, 6300.

(2) F. BISCHOFF et H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 256.

(3) I. SHIHARA, W. T. SCHWARTZ et H. W. POST, *Chem. Rev.*, 1961, 61, 1.

(4) *Progress in organic Chemistry*, Interscience Publishers, 1960, vol. 2, 303 ; article de D. C. BRADLEY.

(5) I. G. Farben, Fr. 818 570, 1937, *Chem. Abstr.*, 1938, 32, 2545_s; Holl. P 44 107, 1937, *Chem. Zentr.*, 1939, 1, 1856 ; Brit. 479 470, 1938, *Chem. Abstr.*, 1938, 32, 5003₂ ; Brit. 512 452, 1939, *Chem. Abstr.*, 1941, 35, 463_s ; U. S. 2 187 821, 1940, *Chem. Abstr.*, 1940, 34, 3764_s ; Ger. 720 080, 1942, *Chem. Abstr.*, 1943, 37, 2014_s.

Nous avons étudié successivement ces deux méthodes.

I. Méthode de Bischoff et Adkins. — Le tétrachlorure agit directement sur l'alcoolate de sodium en solution dans l'alcool ; les rendements sont de 67 p. 100 pour l'orthotitanate d'éthyle (80 p. 100 après centrifugation) et de 80 p. 100 pour l'orthotitanate de butyle. L'orthotitanate d'isopropyle ne pourrait s'obtenir que sous forme d'un mélange azéotropique avec l'alcool isopropylique.

Nous n'avons pu reproduire ces rendements en travaillant dans des conditions très variées. Avec l'alcool éthylique absolu nos rendements étaient de 43 à 50 p. 100, avec l'alcool dit absolu du commerce de 15 à 45,5 p. 100. Pour l'orthotitanate de butyle les rendements oscillaient entre 38 et 52,5 p. 100. La réaction n'est d'ailleurs pas facilitée si l'on s'en tient strictement aux quantités relatives d'éthanol et de sodium indiquées, l'éthylate de sodium précipitant. L'inconvénient le plus sérieux est la nécessité d'avoir la quantité de tétrachlorure de titane strictement nécessaire pour saturer exactement l'éthylate de sodium. Avec un petit excès de $TiCl_4$, il reste du C_2H_5ONa et à la distillation on finit par chauffer sur une masse solide qui retient de l'orthotitanate d'éthyle et dont l'effet néfaste sera d'autant plus accentué que l'on opérera sur de plus grandes quantités. Si l'on a pris, au contraire, un petit excès de $TiCl_4$ le dérivé chloré présent $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ est difficilement séparable par distillation de $Ti(OC_2H_5)_4$ de sorte qu'il est difficile d'obtenir un produit pur autrement que par des distillations répétées, sources de mauvais rendements.

La nécessité d'utiliser un assez grand excès d'alcool conduit, tout particulièrement dans le cas de l'alcool éthylique, à l'obligation d'avoir un alcool parfaitement anhydre et l'on retrouve ainsi tous les inconvénients de la méthode originale de Bouveau et Blanc.

Cette méthode à l'alcoolate de sodium a cependant donné à Andrew et Nikol'skii⁽⁶⁾ un rendement de 70 p. 100 dans la préparation de l'orthotitanate d'éthyle ; ces auteurs indiquent cependant comme procédé plus satisfaisant une variante donnant 40 p. 100 de rendement.

II. Méthode de l'I. G. Farben. — Le tétrachlorure de titane agit sur l'alcool saturé d'ammoniac ou contenant une amine, ou bien après action directe de $TiCl_4$ sur l'alcool la réaction est rendue complète en faisant barboter NH_3 dans le mélange. On peut opérer en présence de benzène.

Cette technique, qui est maintenant d'un emploi courant, est celle

⁽⁶⁾ Y. ANDREW, V. A. NIKOL'SKII, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, 1953, 2, 148 ; *Chem. Abstr.*, 1955, 49, 4506_b.

qui nous a donné les meilleurs résultats. Les rendements sont bons et les distillations faciles ; il est cependant nécessaire de travailler en présence de benzène, 8 g par gramme de $TiCl_4$, et le passage de NH_3 doit être prolongé jusqu'à réaction complète de manière à éviter la présence de dérivés chlorés et pour avoir des filtrations faciles, le précipité ayant l'apparence d'une gelée visqueuse tant que le milieu n'est pas alcalin. L'excès d'alcool peut devenir très faible, de l'ordre de 50 p. 100 dans le cas de C_2H_5OH , de sorte que l'effet néfaste de traces d'eau provenant de l'alcool est ainsi très réduit ; ou, en envisageant la chose d'un autre point de vue, il est possible d'utiliser avec des rendements encore très bons les alcools absolus du commerce.

Orthotitanates d'alcools à chaîne droite. — Les rendements diminuent à mesure que le poids moléculaire de l'alcool augmente :

	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
Rdt p. 100 :	83,5	82	80	75	66	61

Orthotitanate de méthyle. — Nous avons d'abord obtenu un liquide huileux dont le pourcentage en titane s'accorde bien avec la formule $Ti(OCH_3)_4$, CH_3OH (⁷), l'alcool méthylique s'éliminant par chauffage en donnant $Ti(OCH_3)_4$, probablement trimère, peu soluble, dont la plus grande partie doit d'ailleurs être extraite du précipité de chlorure d'ammonium avec un rendement final de seulement 11 p. 100.

Orthotitanate d'isopropyle. — Nous n'avons pas constaté la présence d'un azéotrope alcool isopropylique, orthotitanate d'isopropyle (²). Il est possible qu'il s'agissait d'alcool isopropylique provenant d'un début de décomposition à la température de distillation : 230°.

Orthotitanate d'alcools tertiaires. — Ils ne peuvent s'obtenir sans modification du procédé utilisé. Ils seront obtenus commodément par alcoolysie.

Le point d'ébullition des alcools iso et surtout tertiaires est nettement plus bas que ceux des composés correspondants des alcools normaux, par exemple, orthotitanate de *t*-butyle, Eb. 79°/5 mm, orthotitanate de *n*-butyle 157°/4 mm, cette différence de point d'ébullition étant due à l'état d'association comme les beaux travaux de l'école de Bradley l'ont montré (⁴).

(⁷) A. DELUZARCHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 314.

Il est possible d'envisager une application de ces différences notables de point d'ébullition à l'étude de mélanges d'alcools difficiles à séparer. Nous avons ainsi constaté qu'un alcool *n*-propylque (Eb. 97°7-97°8) contenait un autre alcool, vraisemblablement le butylique secondaire.

Orthotitanates halogénés.

Nous avons utilisé deux méthodes :

1^o L'action directe du tétrachlorure sur les alcools (⁸).

2^o L'action du chlorure d'acétyle sur les orthotitanates (⁹).

Dérivés chlorés. — Méthode de Demarçay. — L'action du tétrachlorure de titane conduit selon Demarçay au composé $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, HCl (⁶) (³). Nous avons repris ce travail et obtenu les mêmes résultats mais nous attribuons au composé obtenu la structure $Cl_2(OC_2H_5)_2Ti$, C_2H_5OH qui s'accorde bien, d'une part, avec ce que l'on sait de la facilité du titane de donner des complexes avec les corps donneurs d'électrons, d'autre part, avec la perte d'alcool que nous avons obtenue par chauffage avec formation de $Cl_2(OC_2H_5)_2Ti$. Jennings, Wardlaw et Way ont d'ailleurs montré que ce dernier corps pouvait fixer une molécule d'alcool.

Nous n'avons obtenu ni tri-, ni monochloré ; l'obtention est cependant possible dans certaines conditions (¹⁰) (¹¹).

Méthode de Jennings, Wardlaw et Way. — *a)* MONOCHLORÉS. — Les ortho-éthers chlorés du titane sont obtenus par traitement des orthotitanates au chlorure d'acétyle. Cette méthode nous a donné de bons résultats en opérant non pas à chaud mais au contraire en refroidissant. Dans le cas d'orthotitanates supérieurs il est parfois nécessaire cependant de terminer la réaction en chauffant à 80°.

	$Ti(OC_2H_5)_3Cl$	$Ti(OC_4H_9)_3Cl$	$Ti(OC_6H_{13})_3Cl$	$Ti(OC_7H_{15})_3Cl$
Rdt p. 100 :	84	87	64	53,5

b) DICHLORÉS. — Nous avons obtenu par la méthode au chlorure d'acétyle (⁷) $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $CH_3COOC_2H_5$ perdant $CH_3COOC_2H_5$ dès la température ordinaire en donnant $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$.

c) TRICHLORÉS. — Nous avons obtenu $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $CH_3COOC_2H_5$ (⁷) et $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $CH_3COOC_4H_9$ dont le premier a été préparé

(⁸) DEMARÇAY, *C. R.*, 1875, 80, 51.

(⁹) J. S. JENNINGS, W. WARDLAW et W. J. R. WAY, *J. Chem. Soc. (London)*, 1936, 637.

(¹⁰) A. N. NESMEYANOV, R. Kh. FREIDLINA et O. V. NOGINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1952, 1037 ; *Chem. Abstr.*, 1954, 48, 567_e.

(¹¹) O. V. NOGINA, R. Kh. FREIDLINA et A. N. NESMEYANOV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1950, 327 ; *Chem. Abstr.*, 1950, 44, 8855_e.

depuis (12). Le point d'ébullition que nous avons trouvé est de 95° 22 mm ; Bradley, Hancock et Wardlaw indiquent pour leur part 90° 0,5 mm. Il est possible que cette différence anormale s'explique par le fait que $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ pourrait se décomposer au chauffage en $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ et $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ qui s'associeraient à nouveau ensuite. il y a d'ailleurs, à la distillation, toujours perte d'un peu d'acétate d'éthyle que le composé peut cependant fixer à nouveau. Cette hypothèse pourrait aussi expliquer la température de distillation qui semble basse.

A côté de ces méthodes, de nombreuses autres ont été développées depuis quelques années dans l'obtention de monochlorés (3). Nous citerons seulement l'obtention des monochlorés par action de TiCl_4 sur les orthotitanates (11) ; des trichlorés par action de TiCl_4 sur les alcools (10), les orthotitanates (12) ; des dichlorés en faisant réagir le chlore sur les orthotitanates (13).

Redistribution. — Nous avons constaté qu'un mélange de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ et $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ pouvait donner le dérivé dichloré (7). La même réaction a été signalée depuis pour les composés correspondants du zirconium (14).

Dérivés bromés et iodés. — Nous n'avons pu préparer $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ et $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ par la méthode de Jennings, Wardlaw et Way, les produits obtenus se décomposant en donnant les halogénures d'alcoyle correspondants. L'action de l'iodure de sodium anhydre sur le monochlorure d'éthoxytitane nous a donné l'iodure d'éthyle ; il y a donc eu substitution de l'iode par le chlore, l'orthotitanate d'éthyle étant sans action sur l'iodure de sodium.

Les orthotitanates bromés ont été préparés depuis par action sur l'orthotitanate du brome (13), de HBr (15) ou de TiBr_4 (16).

Hydrolyse.

Les orthotitanates sont très sensibles à l'hydrolyse et tout particulièrement l'orthotitanate d'éthyle.

Nous avons opéré dans l'alcool éthylique et dans l'éther éthylique

(12) D. C. BRADLEY, D. C. HANCOCK et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1952, 2773.

(13) A. N. NESMEYANOV, R. Kh. FREIDLINA et O. V. NOGINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1951, 518 ; *Chem. Abstr.*, 1952, 46, 7038.

(14) D. C. BRADLEY, F. M. ABD-EL HALIM, R. C. MEHROTRA et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1952, 4609.

(15) R. C. MEHROTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 1955, 32, 759 ; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 11236^a.

(16) A. N. NESMEYANOV, E. M. BRAININA et R. Kh. FREIDLINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1955, 838 ; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 9278.

contenant des quantités connues d'eau. Les composés obtenus dans l'alcool nous ont donné pour un rapport h , molécules d'eau à molécules d'orthotitanate, inférieur à 0,2, des composés ayant une teneur en titane voisine de 27 p. 100 et donnant de l'orthotitanate d'éthyle par chauffage.

Dans l'éther éthylique, à basse température, pour h inférieur à 0,5 nous avons obtenu un composé perdant de l'orthotitanate d'éthyle par chauffage et pour lequel les résultats analytiques peuvent s'accorder avec ceux de $\text{Ti(OH)}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Nous avons, en effet, penché pour une formule d'association en raison de la libération de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ à chaud. Par chauffage on obtient un composé libérant encore de l'orthotitanate d'éthyle et que nous pensons être aussi associé. Nous avons essayé de déterminer les groupements OH par la méthode de Karl Fischer mais la réaction se limite sensiblement à deux groupements OH.

Pour des quantités d'eau supérieures à une molécule par molécule d'orthotitanate d'éthyle les produits obtenus ne libèrent plus de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ par chauffage.

La question de l'hydrolyse a fait depuis quelques années l'objet de nombreux travaux dont nous donnons un aperçu (17 à 26).

La molécule d'association n'est pas envisagée ; le polymère retenu, assez variable suivant les auteurs, donnerait de l'orthotitanate d'éthyle par une réaction de transestérification interne. La question du réactif de Karl Fischer est aussi discutée ; il ne semble pas toucher les liaisons Ti — O — Ti (17) (20).

Le problème de l'hydrolyse n'est donc pas entièrement résolu.

(17) D. C. BRADLEY, R. GAZE et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1955, 721.

(18) D. C. BRADLEY, R. GAZE et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1955, 3977.

(19) D. C. BRADLEY, R. GAZE et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1957, 469.

(20) V. A. ZEITLER et C. A. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 4616.

(21) A. N. NESMEYANOV, E. M. BRAININA et R. Kh. FREIDLINA, *Doklady Akad. Nauk S.S.R.*, 1952, 85, 571 ; *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 7433_b.

(22) A. N. NESMEYANOV, E. M. BRAININA et R. Kh. FREIDLINA, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Dw. Chem. Sci.*, 1955, 755 ; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 11236_e.

(23) T. BOYD, *J. Polymer Sci.*, 1951, 7, 591.

(24) T. ISHINO et S. MINAMI, *Technol. Repts., Osaka Univ.*, 1953, 357 ; *Chem. Abstr.*, 1955, 49, 702_e.

(25) S. MINAMI, T. AKUJAMA et T. ISHINO, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1955, 58, 34 ; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 3218_f.

(26) S. MINAMI et T. ISHINO, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1955, 58, 36 ; *Chem. Abstr.*, 1956, 50, 15204_c.

Alcoolyse.

La réaction d'alcoolyse $\text{Ti(OR)}_4 + 4\text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{Ti(OR')}_4 + 4\text{ROH}$ a été utilisée pour la première fois par Bischoff et Adkins⁽²⁾; elle est maintenant d'un emploi universel en particulier pour préparer les orthotitanates d'alcools tertiaires.

Nous avons constaté qu'il y a intérêt, pour éliminer complètement l'alcool ROH, à ce qu'il ait un point d'ébullition le plus bas possible; donc pratiquement on partira de $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$, dans certains cas (azéotropes favorables) il y a intérêt à ajouter du benzène.

La nécessité d'utiliser un alcool à bas point d'ébullition est mise en relief par les deux essais suivants : préparation de $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ à partir de $\text{Ti(OC}_7\text{H}_{15})_4$, $\text{Rdt} = 0$, à partir de $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Rdt} = 7,5$ p. 100.

Nous avons obtenu de bons rendements avec des excès d'alcool de 50 p. 100. Il n'y a pas intérêt à diminuer cependant l'excès d'alcool; ainsi, si celui-ci passe de 50 p. 100 à 20 p. 100 le rendement de l'obtention de l'orthotitanate de butyle à partir de $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ tombe de 85 p. 100 à 77 p. 100.

Orthotitanates de (*)	propyle,	butyle,	cyclohexyle,	<i>t</i> -butyle,	<i>t</i> -amyle,
Rdts p. 100	60	85	86	78	82 (**)

Nous avons récemment⁽²⁷⁾ étudié en fonction du temps l'alcoolyse de l'orthotitanate d'éthyle par l'hexanol, cyclohexanol et phénol; la réaction rapide au début n'est pas totale même à 140° après 48 heures; elle s'achève à la distillation.

Orthotitanates mixtes et transestérification.

Des différents ortho-éthers mixtes possibles :

- a) Ti(OR)(OR')_3 ;
- b) $\text{Ti(OR)}_2(\text{OR}')_2$;
- c) $\text{Ti(OR)}_2(\text{OR'})(\text{OR}'')$;
- d) $\text{Ti(OR)(OR')(\text{OR}'')(\text{OR}''')}$;

nous avons seulement préparé les composés des deux premiers types⁽⁷⁾.

Nous n'avons pu obtenir de bons résultats par l'action des dérivés chlorés sur les alcoolates de sodium; la méthode à l'ammoniac nous a permis, par contre, de préparer les ortho-éthers

(*) A partir d'orthotitanate d'éthyle.

(**) A partir d'orthotitanate de butyle le rendement est de 57 p. 100.

(27) A. DELUZARCHE, L. GOLDER et J.-C. MAIRE, C. R., 1960, 250, 4376.

mixtes : $Ti(OC_2H_5)_3(OC_4H_9)$, $Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_3$, $Ti(OC_2H_5)(OC_7H_{15})_3$, $Ti(OC_2H_5)_2(OC_4H_9)_2$.

Nous n'avons pu obtenir, d'une manière générale, de bons rendements et ceux-ci diminuent d'ailleurs rapidement avec le nombre de distillations, la pureté des composés obtenus laissant toujours de plus à désirer. Une réaction de transestérification sur une même molécule se produit en effet, ainsi dans un essai de préparation de $Ti(OC_2H_5)_3(OC_{10}H_{21})$ à partir de $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ et de $C_{10}H_{21}OH$ nous avons obtenu de l'orthotitanate d'éthyle, dans le cas de l'obtention de $Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_3$ et de $Ti(OC_2H_5)(OC_7H_{15})_3$ de l'orthotitanate de butyle et d'heptyle. Le chauffage d'un mélange équimoléculaire d'orthotitanates d'éthyle et de cyclohexyle nous a donné de plus $Ti(OC_2H_5)_3(OC_6H_{11})$ et $Ti(OC_2H_5)(OC_6H_{11})_3$. La réaction inverse peut de plus s'effectuer, $Ti(OC_2H_5)_3(OC_6H_{11})$ donnant les orthotitanates d'éthyle et de cyclohexyle.

Des orthotitanates du type *a* et *b* ont été depuis obtenus par Nesmeyanov⁽²⁸⁾ et enfin Ghosh⁽²⁹⁾ a pu isoler des composés du type *c*.

La réaction de transestérification portant sur une même molécule, qui nous avait beaucoup gêné, n'est pas signalée par Ghosh. Elle l'est, par contre, par Nesmeyanov et elle se rencontre aussi dans le cas des alcoxydes mixtes du zirconium⁽³⁰⁾ (31).

Il est peut-être possible que joue la façon dont les composés sont obtenus⁽³²⁾ ou une influence catalytique non encore déterminée. Bradley⁽⁴⁾ a d'ailleurs signalé que des résultats obtenus dans son laboratoire, dans le cas d'alcoxydes mixtes du niobium et du tantale, n'avaient pu être reproduits dans ce même laboratoire.

Pyrolyse et hydrogénéation.

C'est le chapitre de la chimie des ortho-éthers du titane qui a le moins retenu les chercheurs. Nos essais ont été effectués avec de l'orthotitanate d'éthyle à 235°. Les produits de décomposition liquides contiennent de l'alcool éthylique (55 p. 100 environ), de l'acétaldéhyde, de l'acétal et de l'éther éthylique.

⁽²⁸⁾ A. N. NESMEYANOV, E. M. BRAININA et R. Kh. FREIDLINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1954, 41; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 6084_f.

⁽²⁹⁾ J. C. GHOSH, B. N. GHOSH MAZUMBAR, A. K. BOSE et R. SEN GUPTA, *J. Indian Chem. Soc.*, 1955, **31**, 683; *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 1575_g.

⁽³⁰⁾ D. G. BRADLEY, R. C. MEHROTRA et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc. (London)*, 1952, 4204.

⁽³¹⁾ R. C. MEHROTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 1954, **31**, 904.

⁽³²⁾ A. N. NESMEYANOV, E. M. BRAININA et R. Kh. FREIDLINA, *Doklady Akad. Nauk S.S.R.*, 1954, **94**, 249; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 3000_f.

Les gaz obtenus semblent uniquement constitués d'éthylène (32,5 p. 100), d'éthane (62 p. 100) et de CO₂ (5 p. 100).

La réaction de dismutation entre radicaux C₂H₅ semble donc se faire seule, la réaction de duplication qui donnerait du butane ne se faisant pas.

La formation d'éthanol est imputable à des réactions de dismutation entre radicaux OC₂H₅ ou radicaux OC₂H₅ et C₂H₅, mais il n'a pas été possible d'expliquer la présence de l'excès d'alcool.

La formation d'éther éthylique, d'acétal, d'acétaldéhyde s'explique facilement.

En effectuant la pyrolyse en présence d'hydrogène nous obtenons uniquement de l'éthanol et de l'éthane, l'hydrogène saturant les radicaux libres présents, dès leur formation.

Nous étudions actuellement la pyrolyse des alcoxydes et nous avons pu montrer (³³) que dans le cas de l'orthotitanate de cyclohexyle la réaction débute par une période d'induction pour devenir ensuite très rapide, la réaction de décomposition suit un mécanisme de dismutation, la présence d'un excès de cyclohexanol au début de la réaction par rapport au cyclohexène n'étant pas non plus expliquée.

Action des halogénures anhydres.

Nous avons groupé sous ce titre, d'une part, l'action d'AlCl₃ et de SiCl₄ et, d'autre part, celle des organomagnésiens.

A) Action des chlorures d'aluminium et de silicium. — Le chlorure d'aluminium anhydre se dissout dans l'orthotitanate d'éthyle ou de butyle en donnant un composé soluble dans le benzène. Deux molécules pour une orthotitanate de butyle peuvent ainsi être dissoutes à froid ; à chaud cette proportion augmente et si le pourcentage dépasse trois molécules il y a alcoylation du benzène.

En réalité, il n'y a pas simple dissolution et nous avons pu isoler des éthers chlorés du titane. Dans le cas de SiCl₄ nous obtenons du silicate d'éthyle et des éthers du silicium et du titane.

B) Action des organomagnésiens. — Leur action pose la question de la liaison titane-carbone. Après de nombreuses tentatives infructueuses, la première synthèse en a été effectuée par Herman et Nelson (³⁴). D'une manière indépendante et à peu près simultanée nous avons obtenu un composé à liaison titane-carbone stable au-dessous de — 17° environ.

(³³) A. DELUZARCHE, Mme M. BRINI, A. LÉVY et F. DAMM, *C. R.*, 1959, **248**, 3573.

(³⁴) D. F. HERMAN et W. K. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3877.

Par action de l'orthotitanate d'éthyle sur l'iode de méthyl-magnésium en milieu de toluène, de manière à éliminer l'éther qui pourrait entrer dans la formation d'un complexe, nous avons isolé un composé jaune cristallisé pour lequel les déterminations de titane, de la somme TiO_2MgO , de l'iode s'accordent assez bien avec celles que donnerait le composé $4Ti(CH_3)_3 OC_2H_5$, $3MgIOC_2H_5$.

Cependant le composé, peu stable, se décomposant rapidement à la température ambiante, parfois avec flamme, n'a pu subir aucune purification, de sorte qu'à notre avis une certaine réserve doit cependant être faite sur la formule proposée.

En présence d'eau, il y a libération de méthane, mais nous avons constaté que le volume de gaz engendré variait avec le processus de décomposition et nous n'avons pas obtenu plus de 86 p. 100 de la quantité de méthane que l'on pourrait espérer recueillir. Il se forme cependant, de plus, en présence d'eau, de l'alcool méthylique et de faibles quantités de formaldéhyde. Il est possible que les radicaux CH_3 puissent réagir de la manière suivante : $2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + CH_3OH$.

L'obtention du précipité d'organotitanate est liée à l'observation de conditions expérimentales bien définies. Si le pourcentage d'orthotitanate utilisé par rapport au magnésien décroît, il est impossible d'obtenir un précipité, si, par contre, le pourcentage croît on obtient des précipités huileux ou mal cristallisés mais qui paraissent aussi plus stables que l'organotitanate étudié.

Depuis quelques années, à la suite des travaux de Ziegler sur la polymérisation de l'éthylène, un très grand nombre de travaux ont été effectués sur l'action d'organométalliques stables sur les dérivés halogénés ou les alcoxydes du titane (3).

Réduction des orthotitanates.

Nous avons essayé de réduire les orthotitanates par le sodium et par les magnésiens. La première technique ne nous a pas donné de résultats, l'action du sodium sur le chlorure de triéthoxytitane donnant de l'orthotitanate d'éthyle. La réduction par les magnésiens nous a donné des produits noirs, pyrophoriques, dont Ziegler a montré l'intérêt dans la polymérisation de l'éthylène. L'action du bromure de phényl-magnésium sur l'orthotitanate de butyle donne, d'après la quantité de diphenyle obtenue, environ un groupe OC_4H_9 de substitué.

La réduction des alcoxydes du titane a été obtenue, en 1954, par l'action du potassium (35).

(35) A. N. NESMEYANOV, D. V. NOGINA et R. Kh. FREIDLINA, *Doklady Akad. Nauk S.S.R.*, 1954, **95**, 813 ; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 9254_b.

Association et polymérisation.

Ce qui domine toute la chimie des ortho éthers du titane et lui imprime un caractère si particulier, surtout si on la compare à celle des orthosilicates organiques, est la propriété qu'ont les orthotitanates, ou du moins certains d'entre eux, de former des complexes avec les corps donneurs d'électrons.

Les complexes formés sont plus ou moins parfaits, ainsi nous n'avons pas isolé de complexe de $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ et de l'acétate d'éthyle ; dans le cas du dérivé dichloré le complexe est relativement peu stable et pour le dérivé trichloré la stabilité est beaucoup plus grande, l'ensemble pouvant être distillé.

Dans le cas de l'orthotitanate de méthyle nous avons obtenu un complexe avec le méthanol mais pas pour les autres orthotitanates.

L'orthotitanate de méthyle est vraisemblablement trimère⁽⁷⁾. Caughlan et ses collaborateurs⁽³⁶⁾ ont montré que les autres orthotitanates étaient trimères au-dessus d'une certaine concentration. Il y a cependant une différence fondamentale entre l'orthotitanate de méthyle et les orthotitanates supérieurs. D'un côté, on a un composé à point de fusion élevé, peu soluble et présentant toute l'apparence que l'on peut attendre d'un trimère, d'un autre côté on a des liquides huileux et solubles. L'influence du passage d'un radical OCH_3 aux radicaux supérieurs est donc frappante, les liaisons internes dans les polymères présentant des allures toutes différentes.

L'orthotitanate d'éthyle peut être considéré comme intermédiaire entre l'orthotitanate de méthyle et les orthotitanates supérieurs ; il se transforme lentement en solide et d'autant plus vite que la taille du flacon qui le contient est plus petite, autrement dit que la surface des parois est plus grande par rapport au volume.

Nous avons trouvé⁽⁷⁾ que les chlorures de diéthoxy, triéthoxy et tributoxy titane étaient trimères. Caughlan⁽³⁶⁾ a obtenu les mêmes résultats mais a constaté le phénomène déjà signalé pour les orthotitanates autres que ceux de méthyle.

La facilité de donner des complexes semble décroître quand le radical est supérieur à un groupement méthoxy. Dans un travail d'ensemble considérable l'école de Bradley⁽⁴⁾ a montré l'influence de l'empêchement stérique. L'orthotitanate de *t*-butyle est par exemple monomère.

Nous avons récemment essayé de caractériser par infra-rouge l'association des orthotitanates d'alcoyle⁽³⁷⁾.

⁽³⁶⁾ C. N. CAUGHLAN, H. SMITH, W. KATZ, W. HODGSON et R. W. CROWE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5652.

⁽³⁷⁾ Mme M. BRINI et A. DELUZARCHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 535.

Partie expérimentale.

Préparation des orthotitanates symétriques. — A) Méthode de Bischoff et Adkins. — ORTHOTITANATE D'ÉTHYLE. — Quantité de TiCl_4 (en g) :

27,5	27,5	27,5	137	137	27,5	24	32
------	------	------	-----	-----	------	----	----

Quantité de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (en cm^3) :

200(1)	200(1)	200(1)	1 000(1)	1 000(1)	200(2)	175(2)	200(1)
--------	--------	--------	----------	----------	--------	--------	--------

Quantité de Na (en g) :

13,4(3)	13,4(3)	13,4(3)	63(3)	67(3)	13,4(4)	11,7(4)	15,4(5)
---------	---------	---------	-------	-------	---------	---------	---------

Rendement après deux distillations :

51,5	48	50	43	45	15	28	45,5
------	----	----	----	----	----	----	------

(1) anhydre, (2) à 99°8, (3) le précipité de ClNa est filtré, (4) distillation sur ClNa , (5) 600 cm^3 de décaline sont ajoutés et le précipité de ClNa est filtré.

ORTHTITANATE DE BUTYLE. — Quatre essais :

Rdt p. 100 :	44,	47,	38,	52,5
--------------	-----	-----	-----	------

B) Méthode à l'ammoniac. — ORTHOTITANATE D'ÉTHYLE. — A 3 000 cm^3 de benzène anhydre et 700 cm^3 d'éthanol à 99°8 refroidis à 0° sont ajoutés goutte à goutte 210 cm^3 de TiCl_4 dans 2 000 cm^3 de benzène ; après deux heures de repos un courant de NH_3 sec traverse le mélange agité de temps en temps. Après réaction complète on filtre rapidement, lave avec 300 cm^3 de benzène, chasse le solvant et distille, Eb. 154° 17 mm, 120° 4 mm, 150° 16 mm, 371 g. Rdt 83,5 p. 100 (moyenne de 15 essais 76 p. 100, valeurs extrêmes 72 p. 100, 83,5 p. 100). Le solvant récupéré $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 convient parfaitement pour une utilisation ultérieure.

ORTHTITANATE DE MÉTHYLE. — A 67 g de méthanol anhydre dans 240 cm^3 de benzène, 39,8 cm^3 de TiCl_4 dans 100 cm^3 de benzène sont ajoutés. Il se forme deux couches, on fait barboter NH_3 , filtre, chasse C_6H_6 sous vide avec précaution, il reste un liquide huileux. Ti trouvé 23,86 p. 100, Ti calculé pour $\text{Ti(OCH}_3)_4\text{CH}_3\text{OH}$ 23,46 p. 100. Par chauffage CH_3OH est éliminé, il reste 0,5 g de $\text{Ti(OCH}_3)_4$, Eb. vers 280° 30 mm. Le chlorure d'ammonium extrait au xylène bouillant donne 7 g de $\text{Ti(OCH}_3)_4$, Rdt 11 p. 100. Poids moléculaire dans le naphtalène 498, calculé 516,1, P. F. 209°-210°.

ORTHOTITANATES SUPÉRIEURS $Ti(OR)_4$.

R	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
Eb.	139° 4 mm	157° 4 mm	174° 3,5 mm	196° 4 mm	215° 4 mm
	162° 13 mm	187° 17 mm	211° 16 mm	216° 16 mm	262° 18 mm

ORTHOTITANATES HALOGÉNÉS. — Méthode au chlorure d'acétyle :

Dérivés monochlorés	Quantité d'orthotitanate	Quantité de CH_3COCl	Eb.	Quantité obtenue	Rdt (p. 100)
$Ti(OC_2H_5)_3Cl$	25 g	9 g	178° 15 mm	19,5 g	84
$Ti(OC_4H_9)_3Cl$	43 g	10 g	188° 5 mm	33,5 g	87
$Ti(OC_6H_{13})_3Cl$	30 g	5,5 g	190° 4,5 mm	16,5 g	64
$Ti(OC_7H_{15})_3Cl$	51 g	8 g	206°-207° 4 mm	23 g	53,5

DÉRIVÉS DICHLORÉS. — A 50 g d'orthotitanate d'éthyle sont ajoutés 36 g de chlorure d'acétyle ; on fait le vide 1/2 heure sur le solide, puis met au dessicateur sur plaque poreuse ; p. 100 de titane après 1 heure 16,34, après 40 jours 22,51. Ti calculé pour $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $CH_3COOC_2H_5$ 16,13 p. 100, pour $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 22,93 p. 100.

Trichlorés. — TRICHLORURE D'ÉTHOXYTITANE. — A 25 g d'orthotitanate d'éthyle sont ajoutés 26 g de chlorure d'acétyle ; distillation, Eb. 95° 22 mm, 22 g se solidifient. Ti trouvé 17,14 p. 100, pour $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $CH_3COOC_2H_5$, Ti, 16,66 p. 100, Cl, 37,01 p. 100, Rdt : 70 p. 100 environ.

Dans un autre essai le distillat (Ti, 18,32 p. 100) est chauffé avec de l'acétate d'éthyle qui est ensuite éliminé. Ti, 16,35 p. 100, Cl, trouvé 36,5 p. 100.

TRICHLORURE DE BUTOXYTITANE. — 34 g de $Ti(OC_4H_9)_4$, 24 g de CH_3COCl , 19,5 g sont obtenus, Rdt 57 p. 100, Eb. 112° 8 mm.

Redistribution en éther dichloré d'un tri- et monochloroéthoxytitane. 8 g d'acétate d'éthyle, 18 g de chlorure de triéthoxytitane, 24 g de $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $CH_3COOC_2H_5$. Un solide se forme immédiatement, distillation, 21 g de $TiCl_2(OC_2H_5)_2$.

ÉTHERS IODÉS ET BROMÉS — Action de CH_3COI sur l'orthotitanate d'éthyle ; on obtient de l'iodure d'éthyle, ainsi que dans l'action de NaI sur $Ti(OC_2H_5)_3Cl$.

Action de C_6H_5COBr sur l'orthotitanate d'éthyle, formation de bromure d'éthyle.

Hydrolyse. — A $— 13^{\circ}$, à 12 g d'orthotitanate d'éthyle dans 200 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés en agitant 0,45 cm³ d'eau dissoute dans 200 cm³ d'éther. La plus grande partie de l'éther est évaporée sous vide, les cristaux obtenus sont séparés. Dosage du titane 25,96 p. 100; distillation : 1,07 g sont distillés, 0,63 g de Ti(OEt)₄ sont obtenus :

$$K = \frac{\text{produit indistillable}}{\text{produit distillé}} = 0,7,$$

groupement OC₂H₅, environ 63,4 p. 100. Karl Fischer, eau apparente 9 g pour 100 g. Pour Ti(OC₂H₅)(OH)₃, Ti(OC₂H₅)₄, Ti = 25,74 p. 100, K = 0,63, OC₂H₅ = 60,54, pour deux fonctions OH réagissant comme deux molécules d'eau 9,68 p. 100.

Alcoolyse :

Orthotitanates de :	Propyle	Cyclo-hexyle	Butyle	Butyle	t-Butyle	t-Amyle	t-Amyle	Éthyle	Éthyle
Orthotitanates utilisés :	Éthyle	Éthyle	Éthyle	Éthyle	Éthyle	Éthyle	Butyle	Heptyle	Butyle
Quantité d'orthotitanate (en g) .	50	50	50	50	30	30	30	51	20
Quantité d'alcool (en g) . . .	79	129	98	78,5	57,5	70	108	40	16
Excès p. 100 . . .	50	50	50	20	50	50	250	120	50
Quantité de C ₆ H ₆ (en cm ³) . . .	—	175	175	105	105	—	—	—	—
Quantité obtenue (en g) . . .	37,5	84	63,5	57,5	35	42,5	20	0	1
Rdt p. 100. . .	60	84	85	77	78	82	57	0	7,5

ORTHOTITANATES MIXTES ET TRANSESTÉRIFICATION. — Ti(OC₂H₅)₃(OC₄H₉). A 6,8 g de chlorure de triéthoxytitane dans 90 cm³ de benzène anhydre sont ajoutés 2,8 g de butanol dans 15 cm³ de benzène anhydre, après passage de NH₃, filtration, élimination du solvant on distille, Eb. 169°-170° 20 mm, 4,1 g, Rdt 51 p. 100. Ti trouvé 18,90 p. 100, Ti calculé pour Ti(OC₂H₅)₃(OC₄H₉) 18,70 p. 100.

Orthotitanates préparés	Dérivé chloré utilisé	Éb.	Rdt (p. 100)	Ti trouvé (p. 100)	Ti calculé (p. 100)
Ti(OC ₂ H ₅) ₃ (OC ₄ H ₉)	Ti(OC ₄ H ₉)Cl ₃ , CH ₃ COOC ₄ H ₉	164° 18 mm	12,5	18,51	18,70
Ti(OC ₂ H ₅)(OC ₄ H ₉) ₃	Ti(OC ₄ H ₉) ₃ Cl	180°-181° 17 mm	41	15,21	15,34
Ti(OC ₂ H ₅) ₂ (OC ₇ H ₁₅) ₂	Ti(OC ₇ H ₁₅) ₂ Cl	206°-210° 6 mm	29	10,69	10,92
Ti(OC ₂ H ₅) ₃ (OC ₁₀ H ₂₁)	Ti(OC ₂ H ₅) ₃ Cl	de l'orthotitanate d'éthyle est recueilli			
Ti(OC ₂ H ₅) ₃ (OC ₆ H ₁₃)	Ti(OC ₂ H ₅) ₃ Cl	de l'orthotitanate d'éthyle est recueilli			
Ti(OC ₂ H ₅) ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	Ti(OC ₂ H ₅) ₂ Cl ₂	175°-177° 16 mm	10	16,60	16,84

TRANSESTÉRIFICATION. — *a*) 71 g d'orthotitanate de cyclohexyle et 36 g d'orthotitanate d'éthyle sont chauffés 360 heures à 75° puis distillés.

a) 182°-183° 16 mm (31 g, Ti trouvé 16,91 p. 100, Ti calculé pour $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_{11})$ 16,97 p. 100); *b)* 228° 15 mm (1 g, Ti trouvé 12,39 p. 100, Ti calculé pour $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3$ 12,27 p. 100); *c)* 214°-216° 4 mm (23 g, Ti trouvé 10,56 p. 100, Ti calculé pour $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 10,78 p. 100).

2°) 14 g de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_{11})$ sont chauffés 10 heures à 110°-120° puis distillés, 5,5 g de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 0,5 g de $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$.

Pyrolyse et hydrogénéation. — 100 g d'orthotitanate d'éthyle sont chauffés 53 heures à 235°, 43 g de liquide sont recueillis et 7 litres de gaz environ. L'acétaldéhyde est identifié par l'essai de Simon (³⁸). Les gaz sont analysés dans un appareil d'Orsat.

Action des halogénures anhydres. — A) ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM ET DU CHLORURE DE SILICIUM. — 30 g d'orthotitanate d'éthyle, 3 g de chlorure d'aluminium, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ a été identifié.

46 g d'orthotitanate d'éthyle, 8,5 g de chlorure de silicium, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ et $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ sont identifiés.

20 g d'orthotitanate d'éthyle, 21 g de chlorure de silicium, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ a été identifié.

B) ACTION DES MAGNÉSIENS. — a) *Action de l'iode de méthyl-magnésium sur l'orthotitanate d'éthyle à basse température.* — Le magnésien obtenu à partir de 8 g d'iode de méthyle est transvasé sous pression d'azote dans un ballon refroidi à -70°; 1,9 g d'orthotitanate d'éthyle est ajouté rapidement, le liquide devient jaune-orangé; vers -20° la coloration tend vers le vert, à -17°, -15° elle vire au noir et un dégagement de gaz s'amorce et devient rapidement assez violent.

b) *Action de l'iode de méthyl-magnésium sur l'orthotitanate d'éthyle utilisé en quantité optimum.* — Le magnésien est obtenu à partir de 8 g d'iode de méthyle et 80 cm³ d'éther. Après décantation l'éther est distillé en présence de 100 cm³ de benzène jusqu'à un volume final de 30 cm³ environ. A la solution chaude 100 cm³ de toluène sont immédiatement ajoutés, le ballon est bouché et vivement agité, le magnésien se présente alors sous forme d'une gelée qui s'est révélée très réactive contrairement à celle obtenue en ajoutant le toluène à la solution froide. Après refroidissement à -25°, -35° pendant 1 heure, 2,7 g d'orthotitanate d'éthyle dissous dans 30 cm³ de toluène et refroidis-

(³⁸) LEWIN, Ber., 1898, 32, 3388.

préalablement à — 25°, — 35° sont ajoutés rapidement en agitant; après 1,30 min la solution est filtrée et recueillie dans une fiole à essorer refroidie à — 40°, un précipité se forme qui, au bout de 10 minutes, n'augmente pas sensiblement. Le solide obtenu, environ 1 g, est filtré et conservé à — 60°, — 70°.

Ti p. 100 (au cupferron) : 17, 17,1.

TiO_2MgO p. 100 (par hydrolyse et calcination) : 38,75, 38,53, 38,81.

I p. 100 (méthode de Jannah) : 33,4, 33,6.

Pour $4\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_3$, $3\text{MgIOC}_2\text{H}_5$:

Ti = 16,79 p. 100, TiO_2MgO p. 100 = 38,61 I = 33,37 p. 100.

*Institut de Chimie,
2, rue Goethe, Strasbourg.*

RECHERCHES MAGNÉTOOPTIQUES SUR LA CONSTITUTION DES COMPOSÉS D'ADDITION DES HALOGÉNURES DE BORE AVEC DIVERSES MOLÉCULES ORGANIQUES (*)

Par J.-P. LAURENT

INTRODUCTION

L'étude magnétooptique réalisée par F. Gallais et ses collaborateurs d'un certain nombre de molécules dans lesquelles on peut supposer l'intervention d'une liaison de covalence de coordination montre que ces molécules ont un comportement caractéristique du point de vue de l'effet Faraday. Il apparaît, en particulier, qu'un atome d'oxygène lié par covalence de coordination à un atome d'azote, de soufre ou de phosphore, contribue négativement à la rotation magnétique des molécules auxquelles il appartient.

Nous nous proposons d'étendre ces observations en étudiant le comportement magnétooptique d'un élément du groupe III de la classification périodique uni par liaison « semi-polaire » à un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre. Les composés d'addition équimoléculaires des trihalogénures de bore constituent des exemples non équivoques d'une telle structure. En effet un composé du type BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3 \dots$) peut réagir avec un partenaire présentant une paire d'électrons libres en accueillant ces électrons sur sa quatrième orbitale disponible et former ainsi un composé appartenant à un des types : $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{BN}_3$, $\text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{BX}_3$, $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{BX}_3$.

Nous avons volontairement écarté des composés dont la structure paraît plus ambiguë comme les borazènes $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{BX}_2$, les borazines $\text{RN} \cdot \text{BX}$ ou les composés $\text{R}_3\text{N} \cdot 2\text{BX}_3$. Nous avons ainsi préparé et

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 15 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

étudié un certain nombre de combinaisons de BF_3 et de BCl_3 avec des molécules azotées, oxygénées et sulfurées. La très faible solubilité et le haut point de fusion des premiers échantillons obtenus ne nous ont pas permis d'envisager l'étude des composés $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

Techniques physiques.

A. Les mesures d'indice, de densité et de conductibilité électrique. — Ces mesures d'un emploi généralisé demandent peu de commentaires. Nous nous bornerons à préciser les conditions expérimentales. En particulier, la température de l'échantillon est maintenue constante à $\pm 0^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un dispositif thermostatique. Les indices de réfraction sont déterminés à l'aide d'un réfractomètre « Bellingham et Stanley » du type Pulfrish. Cet appareil permet de déterminer l'angle limite à $5''$ près, c'est-à-dire la valeur d'un indice avec une précision de l'ordre de 1×10^{-4} . Les mesures de conductibilité réalisées au moyen d'un pont Philips P. R. 9500 et d'une cellule GM 4221 se sont révélées reproductibles à moins de 2 p. 100 près.

B. L'effet Faraday. — Les grandeurs et leurs mesures. — La rotation du plan de polarisation d'un faisceau lumineux à la traversée d'une substance transparente placée dans un champ magnétique constitue le phénomène de polarisation rotatoire magnétique, observé pour la première fois sur des solides par Faraday⁽¹⁾, sur des liquides et des gaz par Mathiessen⁽²⁾ et Becquerel⁽³⁾. Suivant la loi établie par Verdet, la

⁽¹⁾ M. FARADAY, *Phil. Trans.*, 1846, **1**, 136 et *C. R.*, 1846, **22**, 113.

⁽²⁾ A. MATHIESSEN, *C. R.*, 1847, **29**, 269.

⁽³⁾ H. BECQUEREL, *Ann. Chim. Phys.*, 1880, **21**, 289.

rotation observée α s'exprime en fonction de l'intensité H du champ magnétique, de la longueur l du trajet optique et de l'angle θ de la direction du champ avec celle du faisceau lumineux par :

$$\alpha = \omega \int_0^l H dl \cos \theta \quad (1)$$

ω caractéristique de la substance est la constante de Verdet. La détermination de la quantité $\int_0^l H dl \cos \theta$ est évitée en effectuant des mesures relatives. Si nous affectons les indices e et i respectivement à la substance étalon et à la substance examinée, nous écrirons :

$$\omega_i = \omega_e \frac{\alpha_i}{\alpha_e} \quad (II)$$

ou :

$$[\omega_i]_M = \omega_e \frac{\alpha_i}{\alpha_e} \frac{M_i}{\rho_i} \quad (III)$$

en introduisant les pouvoirs rotatoires spécifique $[\omega]$ et moléculaire $[\omega]_M$ définis par $[\omega]_i = \frac{\omega_i}{\rho_i}$, $[\omega_i]_M = [\omega_i] \times M$. M et ρ désignant la masse moléculaire et la masse spécifique. Nous avons utilisé l'eau distillée comme substance de référence et adopté comme valeur de sa constante de Verdet à $11^{\circ}5$ et pour la radiation verte ($0,5460 \mu$) (4) :

$$\omega_{OH_2} = 0,01543.$$

Nous n'étudierons pas l'influence des facteurs physiques (longueur d'onde, température...) sur la rotation magnétique car toutes nos mesures ont été effectuées pour la radiation jaune du mercure ($0,5780 \mu$) et dans un domaine restreint de température. Les résultats obtenus sont donc directement comparables entre eux. Certains de nos composés solides difficilement fusibles ont dû être examinés en solution. Pour obtenir la valeur de la rotation du corps dissous à partir des rotations observées pour la solution et le solvant pur, nous avons adopté la règle de Verdet sous la forme :

$$\omega = [\omega_i]p + [\omega_s](D - p),$$

p étant la concentration de la solution en grammes/centimètre cube ; D et ω la masse spécifique et la constante de Verdet de la solution $[\omega]$

(4) R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. SUHNER, *C. R.*, 1936, **202**, 837.

(*) On consulterait à ce sujet les références (4) à (8).

(5) G. DUPOUY et Ch. FERT, *C. R.* 1939, **208**, 1298.

(6) C. E. WARING, H. HYMAN et S. STEINGISER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2028.

(7) O. SCHÖNROCK, *Z. physik. Chem.*, 1893, A **11**, 753.

(8) L. R. INGERSOLL, *J. Opt. Soc. Am.*, 1922, **6**, 663.

et $[\omega_s]$ les rotations spécifiques de la substance examinée et du solvant. Il est bien entendu que cette relation n'est valable que dans le cas des solutions formées sans changement de volume par deux espèces chimiques ne présentant aucune action l'une sur l'autre.

Effet Faraday et structure chimique. — L'intérêt de la rotation magnétique dans l'étude des problèmes de structure a été mis en évidence par les travaux de Perkin (1882-1907) (10). Dès 1870, de la Rive (11) avait pressenti toute l'importance de cette technique et même en avait fixé en quelque sorte les limites. Les travaux postérieurs ont montré, en effet, que s'il est à peu près impossible d'affecter un module constant à un même atome dans différentes combinaisons, l'effet Faraday se révèle, au contraire, très sensible au caractère des liaisons que peut former un élément. Nous noterons ainsi des travaux qui ont directement inspiré nos recherches : l'étude par F. Gallais et ses collaborateurs des molécules pouvant renfermer un oxygène coordonné (9).

Dispositif expérimental et approximation des mesures. — Le dispositif optique comporte une lampe à vapeur de mercure dont on sépare les radiations à l'aide d'un monochromateur de Bruhat à prisme de Pellin Brocat. Le faisceau traverse un polariseur puis la cuve polarimétrique disposée dans l'entrefer d'un électro-aimant. La rotation du plan de polarisation est repérée à l'aide d'un analyseur à pénombre à prisme de Lippich et muni d'un vernier au centième de degré. La chute de potentiel magnétique généralement utilisée est de $50\ 000\ Gs \times cm$. Les cuves polarimétriques munies d'une jaquette insérée dans un circuit thermostatique sont fixées à demeure dans des berceaux de laiton qui viennent s'emboiter sur un support solidaire de la culasse de l'électro-aimant. Nous déterminons les doubles rotations correspondant à l'inversion du sens du courant magnétisant.

Nous examinerons brièvement la précision que nous pouvons attendre de nos mesures. L'erreur commise sur les masses spécifiques étant au maximum égale à quelques dix-millièmes est négligeable devant l'erreur commise sur les mesures d'angle. D'après la formule (III) nous pouvons écrire (*) :

$$\frac{d[\omega_i]_M}{[\omega_i]_M} \simeq \frac{d[\omega_i]}{[\omega_i]} \simeq \frac{d\omega_i}{\omega_i} \simeq \frac{d\omega_{OH_2}}{\omega_{OH_2}} + \frac{d2\alpha_i}{2\alpha_i} + \frac{d2\alpha_{OH_2}}{2\alpha_{OH_2}},$$

or, $d2\alpha_i$ et $d2\alpha_{OH_2}$ sont au maximum égaux à $0,03^\circ$, les doubles rotations étant voisines de 30° .

(*) F. GALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D, 524.

(10) W. H. PERKIN, *Trans. Chem. Soc.*, 1882 à 1907.

(11) DE LA RIVE, *Ann. Chim.*, 1868, **49**, 57 et 1871, **22**, 5.

(*) Cf. par exemple la référence (12).

(12) D. VOIGT, *Thèse Paris*, 1948.

Nous supposerons que $\frac{d\omega_{OH_2}}{\omega_{OH_2}} \simeq \frac{I}{1500}$, et nous pouvons écrire :

$$\frac{d\omega_i}{\omega_i} \leq \frac{1}{1500} + \frac{0,03}{30} + \frac{0,03}{30} \leq 3 \cdot 10^{-3}.$$

Dans le cas des solutions, nous négligerons l'erreur commise dans la détermination des masses spécifiques et nous supposerons, ce qui est généralement vérifié, $D - p \simeq 1$:

$$\frac{d[\omega_i]}{[\omega_i]} \simeq [d\omega + d[\omega]_s] \cdot \frac{1}{p[\omega_i]}. \quad (v)$$

Ce résultat met en évidence l'influence de la concentration p sur la précision des déterminations. En pratique, il convient d'opérer avec des solutions dont la concentration est supérieure à 6 p. 100 ($p > 0,06$).

En supposant $p = 0,06$, ω et $[\omega_s] \simeq 10^{-2} d\omega/\omega \leq 3 \cdot 10^{-3}$, nous pouvons calculer que la limite supérieure de l'erreur absolue commise sur $[\omega_i]$ est de $1 \cdot 10^{-3}$.

En résumé, la rotation moléculaire est déterminée dans le cas des liquides avec une précision de $3 \cdot 10^{-3}$; dans le cas des solutions dont le titre est supérieur à 6 p. 100 l'erreur absolue maximum affecte le troisième chiffre significatif. Dans certain cas, nous avons utilisé des solutions de titre inférieur, nous avons alors indiqué la limite supérieure de l'erreur absolue calculée à partir de la formule (v).

C. Susceptibilité magnétique. — Les grandeurs et leur mesure. — D'une façon générale un élément de volume dv placé dans un champ magnétique est soumis à une force $df = I \cdot \text{grad.}[H^2]dv$, si I est son intensité d'aimantation. La force totale s'exerçant sur un cylindre homogène de section S est de la forme :

$$f = \frac{1}{2} k\rho S[H^2 - h^2] \quad (i)$$

k étant la susceptibilité spécifique ($k = I/\rho$), ρ la masse spécifique de la substance, H et h les valeurs du champ aux extrémités du cylindre. Pour éviter la détermination du terme $S[H^2 - h^2]$ et pour tenir compte de la poussée exercée sur le tube enveloppe, on détermine successivement le poids du tube plein d'air (m_a), d'eau (m_0), de substance (m_s) puis les poussées exercées par le champ sur le tube renfermant de l'air (f_a), de l'eau (f_0), la substance (f_s), l'eau étant utilisée comme substance étalon. D'après (i) on a :

$$k_s = \lambda \frac{\rho_0}{\rho_s} \left(k_0 - \frac{k_a \rho_a}{\rho_0} \right) + \frac{k_a \rho_a}{\rho_s} \quad (ii)$$

en posant :

$$\lambda = \frac{f_s - f_a}{f_0 - f_a}.$$

Si la substance examinée est un solide pulvérisé, il faut tenir compte de l'air mélangé à la poudre : la masse m_s de substance n'occupe plus tout le volume du tube. On est ainsi conduit à remplacer dans (II) le terme ρ_s par l'expression $\rho_p = \rho_a \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_s}$, ρ_p étant la masse spécifique apparente de la substance, ρ_s sa masse spécifique vraie. Pour un tassement idéal ρ_p serait égal à ρ_s (13).

Dispositif expérimental. — Le tube enveloppe a une longueur totale de 30 cm, une longueur utile de 7,8 cm, un diamètre intérieur de 0,8 cm.

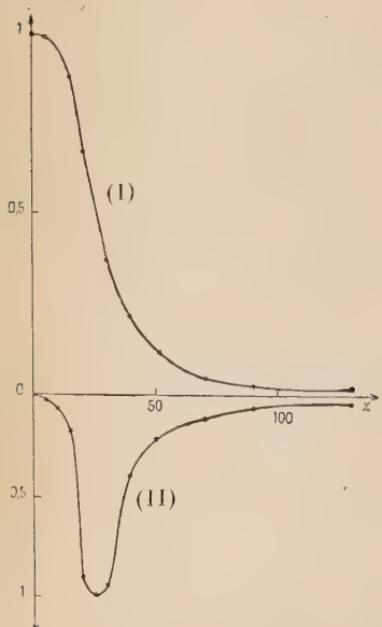


Fig. 1.

(I) — variations de la quantité $(H/H_{\max})^2$ le long de l'axe du tube.

(II) — variations de la quantité grad. $H/(\text{grad. } H)_{\max}$.

Il est suspendu à l'aide d'un S en verre et d'un fil de platine au plateau d'une balance « Bunge » dont la sensibilité est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ g. L'emploi de masses marquées et d'un cavalier jusqu'à $1 \cdot 10^{-4}$ g permet de maintenir la balance aux environs immédiats de sa position d'équilibre, c'est-à-dire de conserver au tube une position invariable dans le champ. La balance est portée par trois vis calantes qui permettent avant chaque série de mesures de régler convenablement la position du tube dans l'entrefer. Le champ magnétique est produit par un électroaimant déjà décrit (cf. p. 680) mais muni dans ce cas de pièces polaires tronconiques sur lesquelles on a abattu deux zones planes (14). Nous indiquons sur le graphique les variations de H^2 et du gradient de H le long de l'axe du tube Oz . La valeur maximum du champ est de 25 000 Oe. D'autre part, la variation de champ le long d'un axe parallèle à Oz et situé à 0,5 cm est identique à celle observée le long de Oz .

(13) A. PACAULT, *Thèse Paris*, 1946.

(14) Ch. FERT, *Thèse Paris*, 1949.

lui-même : ainsi tous les points d'une section droite du tube sont affectés par la même valeur du champ. La variation de grad. II le long de Oz nous indique que la plus grande partie de la force magnétique est localisée dans la région $1,5 \leq z \leq 7$ cm et qu'il est inutile d'utiliser un tube dont la longueur utile excède 7 à 8 cm. Par ailleurs, les surfaces de séparation air-substance et substance-verre se trouvent situées dans des régions où grad. H a des valeurs faibles.

CHAPITRE II

Techniques d'analyse chimique.

A. Le trifluorure de bore et ses composés. — La détermination de la teneur en BF_3 des composés d'addition formés avec des molécules organiques à bas point d'ébullition (inférieur à 200°) est réalisée suivant la méthode de Walters et Miller⁽¹⁵⁾ : décomposition du composé par chauffage en présence de fluorure de sodium et combinaison du fluorure de bore avec le fluorure de sodium donnant du fluoborate de sodium. Nous avons procédé de la manière suivante : on détermine le poids d'un ballon de 5 cm³ à col rodé renfermant 2 à 3 g de fluorure de sodium anhydre. Après y avoir introduit une prise d'essai de poids connu (de 0,5 à 1,5 g), on surmonte le ballon d'un réfrigérant ascendant et on chauffe l'ensemble de façon à observer un léger reflux de la partie organique pendant 30 secondes. Celle-ci est ensuite éliminée par distillation. Le ballon qui contient, après cette opération, du fluoborate de sodium (BF_4Na) est pesé. La différence de poids entre la fin et le début de l'opération nous indique la quantité de BF_3 présente dans la prise d'essai. Cette méthode est rapide et permet d'obtenir des résultats précis à $\pm 0,5$ p. 100. Les résultats sont en général trop forts par suite de la présence de produits non volatils.

Une deuxième méthode⁽¹⁶⁾ s'offrait à nous : le dosage pondéral du fluor sous forme de fluorure de calcium et le dosage du bore sous forme d'acide borique ; l'échantillon étant préalablement soumis soit à une fusion oxydante, soit à une hydrolyse par une solution de soude 5 N. Nous avons pu comparer l'efficacité de cette méthode à celle de Walters et Miller et nous avons pu constater qu'elle permet d'obtenir une précision

⁽¹⁵⁾ S. L. WALTERS et R. R. MILLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1946, **18**, 658.

⁽¹⁶⁾ D. J. PFLAUM et H. H. WENZKE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1932, **4**, 392.

légèrement supérieure mais qu'elle est beaucoup moins rapide. Dans la majorité des cas, nous avons utilisé la première méthode dont la précision nous a paru suffisante, l'identité des composés étant établie à la fois par analyse chimique et par la comparaison des valeurs obtenues pour leurs constantes physiques avec les valeurs de la littérature.

L'analyse du trifluorure de bore utilisé a été réalisée suivant une méthode modifiée de celle de Swinehart, Bumblis et Flisik (17). Une quantité connue de BF_3 est recueillie dans 25 cm^3 d'eau contenant déjà 5 g de chlorure de calcium ; on chauffe à reflux pendant 30 minutes. Suivant les auteurs, tout le bore se trouve alors sous forme d'acide borique suivant un processus que nous pouvons résumer par l'équation (*) :



On dose l'acidité de cette solution par une solution titrée de soude en présence de méthyl orange. Après virage, la solution est soumise à une nouvelle chauffe puis, le cas échéant, à un nouveau dosage.

L'acidité ainsi déterminée est due essentiellement à l'acide chlorhydrique provenant de l'action du chlore de calcium et de l'eau sur le trifluorure de bore mais aussi aux impuretés SO_2 , SiF_4 , HF ..., présentes dans l'échantillon.

Un deuxième dosage nous permet de déterminer la quantité de bore sous forme d'acide borique. La solution issue du premier dosage est amenée à $\text{pH} = 6,3$; on additionne de mannite et on dose le complexe mannite-acide borique par une solution titrée de soude jusqu'à $\text{pH} 6,3$. La comparaison des résultats obtenus au cours de ces deux dosages nous fournit la valeur du rapport bore/fluor + impuretés, c'est-à-dire le degré de pureté du produit commercial.

Cette méthode nous a permis de déterminer la teneur en BF_3 des solutions destinées à la mesure de la rotation magnétique du trifluorure de bore.

B. Le trichlorure de bore et ses composés. — L'analyse des composés du trichlorure de bore est relativement aisée car ces combinaisons sont en général facilement détruites par l'eau, BCl_3 donnant lui-même de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique. Le dosage de ces deux acides se fait ensuite par volumétrie, en présence de mannite dans le cas de l'acide borique. On peut aussi déterminer la teneur en chlore par gravimétrie sous forme de chlorure d'argent.

(17) C. F. SWINEHART, A. R. BUMBLIS et H. S. FLISIK, *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 28.

(*) Pour une étude détaillée de cette réaction, cf. réf. (18) et (19).

(18) I. G. RYSS, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1946, **16**, 531.

(19) I. G. RYSS et M. M. SLUTSKAYA, *J. Phys. Chem. U.R.S.S.*, 1947, **21**, 549.

Pour déterminer la pureté du trichlorure de bore lui-même, nous avons procédé suivant la méthode décrite par G. H. Osborn (20). Un poids connu de BCl_3 est mélangé à un excès de dioxane. Sur une partie du mélange on dose le chlore libre par iodométrie. L'autre partie est hydrolysée par une solution titrée de soude dont on dose ensuite l'excès. On détermine ainsi la quantité de chlore combiné.

..

Nous rappellerons ici la signification des principales grandeurs utilisées et les abréviations par lesquelles nous les désignons :

ω constante de Verdet, $[\omega]$ rotation spécifique, $[\omega]_M$ rotation moléculaire exprimées en minutes,

M = masse moléculaire, ρ masse spécifique,

d_4^t = densité d'une solution ou d'un corps pur à t° rapportée à celle de l'eau à 4° ,

E_b = température d'ébullition, F température de fusion exprimées en degrés centigrades,

χ^t = conductibilité électrique spécifique à t° en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,

ρ = titre d'une solution en grammes de soluté par centimètre cube de solution,

χ = susceptibilité magnétique spécifique,

χ_M = susceptibilité moléculaire,

n_D^t = indice de réfraction à la température t° et pour la raie D du sodium.

CHAPITRE III

Étude magnétooptique du trifluorure et du trichlorure de bore.

1. **Le trifluorure de bore.** — Notre dispositif expérimental ne nous permettant pas un examen direct des composés gazeux, nous avons examiné le trifluorure de bore en solution. Les solvants susceptibles d'être utilisés doivent être inertes vis-à-vis de BF_3 et, d'autre part, capables de dissoudre une quantité suffisante de ce gaz. Un très petit nombre de solvants remplissent ces deux conditions.

Nous avons ainsi éliminé après essai des solvants proposés par divers

(20) G. H. OSBORN, *Analyst*, 1953, 78, 65.

auteurs⁽²¹⁾ à⁽²⁹⁾ mais qui ne pouvaient convenir à nos travaux : le nitrobenzène, l'acide fluorosulfurique, les acides phosphoriques, chlorosulfoniques, certains hydrocarbures chlorés et fluorés, le benzène, le toluène, le pentane, l'hexane.

En définitive, nous avons retenu le cyclohexane, le sulfure de carbone, le chlorure de butyle tertiaire et le tétrachloroéthane. Avec chacun de ces quatre solvants nous avons préparé des solutions voisines de la saturation et nous avons examiné leur comportement magnétooptique. Le titre de ces solutions est déterminé grossièrement par pesée au moment de leur confection et ensuite de façon précise par analyse de la teneur en bore après hydrolyse.

Avant de procéder à la préparation de ces solutions nous avons analysé le trifluorure de bore utilisé suivant la méthode déjà indiquée p. 683 et 684.

Cette analyse a été effectuée sur le milieu obtenu en dissolvant 6,3415 g de BF_3 dans 5,5274 g d'une solution aqueuse de chlorure de calcium. Nous avons obtenu :

TABLEAU I

	I	II	III
Poids de solution	0,6351 g	0,8096 g	0,8217 g
Poids de gaz	0,3392 g	0,4325 g	0,4380 g
Poids de BF_3	0,335 g	0,429 g	0,436 g
P. 100 BF_3	98,9	99,2	99,3

Il apparaît que le trifluorure de bore que nous utilisons contient certainement au maximum 1 p. 100 d'impureté (SiF_4 , SO_2 ...).

Nous indiquerons ici le principe de l'appareillage utilisé pour préparer les solutions de trifluorure de bore. Le même montage est aussi

⁽²¹⁾ E. L. BALDESCHWIELER et P. J. GAYLOR, U. S. Pat. 2 381, 7 août 1945.

⁽²²⁾ P. H. GIVEN et D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.*, 1947, **9**, 1237.

⁽²³⁾ V. N. IPATIEFF et C. B. LINNS, U. S. Pat., 2 428 279, 1927.

⁽²⁴⁾ L. A. MIKESKA et A. H. GLEASON, U. S. Pat. 2 092 880, 14 septembre 1937.

⁽²⁵⁾ E. LIEBER et H. T. RICE, U. S. Pat. 2 410 885, 12 novembre 1946.

⁽²⁶⁾ Ch. M. WHEELER et H. P. KEATING, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 1171.

⁽²⁷⁾ H. C. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3750.

⁽²⁸⁾ G. N. CADE, R. E. DUNN et H. J. HEPP, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2534.

⁽²⁹⁾ H. C. BROWN et R. H. HOROWITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1730.

employé sans modification pour préparer certains des composés étudiés plus loin.

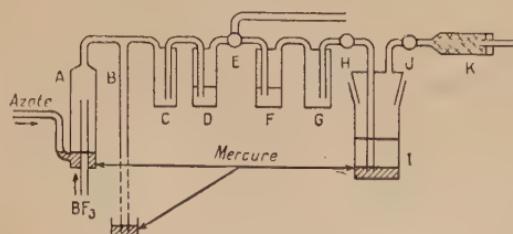


Fig. 2.

- A = mélangeur de gaz ; B = soupape ;
- C et G = flacons de garde ;
- D et F = barboteurs ($\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) ;
- E, H et J = robinets ;
- I = vase à réaction ;
- K = colonne à chlorure de calcium.

Le flacon à réaction I peut être isolé à l'aide des robinets H et J. Le fond de ce flacon contient du mercure pour éviter au liquide réactionnel de se siphonner dans l'appareillage si l'absorption est trop forte. Ce risque peut aussi être écarté en augmentant le débit d'azote en A. Avant chaque emploi l'appareil est balayé par un courant d'azote soigneusement desséché. Nous ajouterons enfin que le flacon I peut être immergé dans un bain réfrigérant.

Les résultats des mesures magnétooptiques effectuées sur les solutions de trifluorure de bore se trouvent rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Solvant	<i>p</i>	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]_{\text{BF}_3}$	Erreur absolue maximum
Cyclohexane	0,048 g	1,29	1,81	0,03
Sulfure de carbone . .	0,041 g	4,34	1,79	0,05
Chlorure de butyle ter- tiaire.	0,160 g	1,43	1,76 ₅	0,004
Tétrachloroéthane. . .	0,059 g	1,89	1,78	0,02

Certaines solutions ayant une concentration très faible nous avons indiqué la limite supérieure de l'erreur absolue commise dans la détermination de la rotation spécifique du trifluorure de bore. Nous constatons, compte tenu de l'erreur indiquée, que ces résultats présentent une

cohérence suffisante pour nous permettre de prendre une valeur moyenne :

$$10^2 \times [\omega] = 1,78$$

et de calculer la valeur correspondante de la rotation moléculaire :

$$10^2 \times [\omega]_M = 121.$$

L'erreur maximum commise sur la détermination de la grandeur moléculaire étant égale à 2 unités, nous écrirons en définitive :

$$[\omega]_M = (121 \pm 2) \times 10^{-2}.$$

2. Le trichlorure de bore. — Les mesures relatives au trichlorure de bore ont été effectuées directement sur ce composé à l'état liquide à 0°.

Les échantillons destinés aux mesures ont été débarrassés au préalable du chlore libre qu'ils pouvaient contenir par agitation avec du mercure. La purification a été complétée par une série de trois distillations d'ampoule à ampoule, une de ces opérations étant réalisée sous vide partiel.

Ces échantillons présentaient les caractéristiques suivantes :

$$E_b = 12 \pm 1^o / 751 \text{ mm} ; d_4^0 = 1,434.$$

Analyse suivant la méthode indiquée p. 685.

Chlore libre p. 100. Tr. : 0,18 ; 0,16 ; 0,16. — Moyenne : 0,16.

Chlore combiné p. 100. Tr. : 91,12 ; 90,55 ; 91,82. — Moyenne : 91,16. — Calc. : 90,80.

Effet Faraday. — Nous avons effectué trois déterminations à 0° en utilisant une cuve à doubles faces terminales pour éviter toute condensation de vapeur d'eau préjudiciable aux mesures.

Nous avons obtenu :

$10^2 \times \omega$	$\dots \dots \dots$	$1,800$	$1,801$	$1,799$
$10^2 \times [\omega]$	$\dots \dots \dots$	$1,255$	$1,256$	$1,254$

Un rapide calcul d'erreur nous indique que la limite supérieure de l'erreur absolue commise sur la détermination de $[\omega]$ est égale à 3×10^{-5} ; nous écrirons donc :

$$10^2 \times [\omega] = 1,255 \pm 0,003$$

$$[\omega]_M = (147 \pm 0,5) \times 10^{-2}.$$

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA LIAISON N → B

Un très grand nombre de molécules azotées sont susceptibles de former des composés d'addition avec le trifluorure de bore mais on ne connaît qu'un nombre beaucoup plus restreint de combinaisons analogues formées avec le trichlorure de bore. En effet, dès 1810, Gay-Lussac et Thénard⁽³⁰⁾ signalaient l'action de BF_3 sur l'ammoniac ; par la suite de nombreux travaux précisèrent le mécanisme de cette action et montrèrent l'existence du composé $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ et de combinaisons analogues avec des amines primaires, secondaires ou tertiaires⁽³¹⁾ avec l'aniline⁽³²⁾⁽⁸⁰⁾, la pyridine⁽³³⁾, les lutidines et les picolines⁽³⁴⁾, les nitriles⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾, les amides⁽³⁵⁾⁽³⁷⁾.

Au contraire, BCl_3 ne semble former des combinaisons stables qu'avec les amines tertiaires et avec certains nitriles⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾. L'action de BCl_3 sur les amines secondaires paraît conduire, d'une façon générale, à des composés du type $\text{BCl}_{3-n'}(\text{NR}_2)_n$ ⁽⁴⁰⁾.

Pour notre part, nous avons préparé et étudié les combinaisons de BF_3 avec l'ammoniac, les éthylamines, les propylamines, la tributylamine, la pyridine, la diméthyl-formamide et l'acetonitrile et les combinaisons de BCl_3 avec la triméthylamine, la triéthylamine et la pyridine.

⁽³⁰⁾ J. L. GAY-LUSSAC et J. L. THÉNARD, *Gilbert Ann. der Physik*, 1809, **32**, 1.

⁽³¹⁾ Ch. A. KRAUS et E. H. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2690.

⁽³²⁾ F. LANDOLPH, *C. R.*, 1879, **89**, 173.

⁽³³⁾ P. A. VAN DER MEULEN et H. A. HELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 5404.

⁽³⁴⁾ H. C. BROWN, H. I. SCHLESINGER et S. Z. CARBON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 325.

⁽³⁵⁾ H. BOWLUS et J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3835.

⁽³⁶⁾ A. W. LAUBENGAYER et D. S. SEARS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 164.

⁽³⁷⁾ E. L. MUTTERIES et E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 490.

⁽³⁸⁾ W. NESPITAL, *Z. physik. Chem.*, 1932, B **16**, 153.

⁽³⁹⁾ Ch. H. ULLICH et W. NESPITAL, *Z. Elektrochem.*, 1931, **37**, 559.

⁽⁴⁰⁾ E. WIBERG et K. SCHUSTER, *Z. anorg. Chem.*, 1933, **213**, 77.

CHAPITRE PREMIER

Étude expérimentale.

A. Le trifluorure de bore et l'ammoniac. — Des trois combinaisons mentionnées par Gay-Lussac et Thénard (30), par Davy (41) et par Ridéal (42), une seule a fait l'objet de travaux approfondis, la combinaison équimoléculaire $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$, seule stable à température ambiante (43). Nous l'avons obtenue en saturant d'ammoniac sec le composé $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ maintenu à 0°. Après évaporation de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ et de l'excès éventuel de H_3N , les cristaux de $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ sont lavés plusieurs fois à l'éther de pétrole. Ces cristaux sont insolubles dans les solvants usuels (éther, benzène...) mais solubles dans la diéthylamine, l'éthylamine et aussi dans l'eau. Ainsi Sowa prépare-t-il ce composé par action de BF_3 sur H_3N au sein de l'eau (44). Les solutions aqueuses peuvent être évaporées au bain-marie sans que le composé présente la moindre trace d'hydrolyse, ce qui nous a permis d'obtenir des échantillons d'une pureté satisfaisante par cristallisation à partir de solutions aqueuses. Après huit opérations, les cristaux fondent à $163^\circ \pm 1$ avec début de décomposition ($F = 163^\circ$ dans la référence (43)).

Teneur en bore :

B p. 100. Tr. : 12,77 ; 12,74 ; 12,74. — Moyenne : 12,75. — Cale. : 12,63.

Effet Faraday (solutions aqueuses) :

p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,068 g	1,0258	1,345	0,558
0,197 g	1,0800	1,216	0,558

$$[\omega]_M = 84,85 \times 0,558 \times 10^{-2} = 47,4 \times 10^{-2}.$$

(41) J. DAVY, *Phil. Trans.*, 1809, **4**, 39 et *Nicholson's J.*, 1809, **23**, 241.

(42) S. RIDEAL, *Ber.*, 1889, **22**, 992.

(43) H. C. BROWN et S. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1979.

(44) F. J. SOWA, U. S. Pat. 2 667 403, janvier 1954.

B. Le trifluorure de bore et les amines aliphatiques. — Kraus et Brown (31) ont montré que BF_3 forme des composés d'addition stables avec les éthylamines. Il peut aussi s'unir à la tributylamine suivant Osthoff et Clark (45).

Pour notre part, nous avons préparé les composés de BF_3 avec les éthylamines, les propylamines et la tributylamine par action de $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ sur l'amine correspondante. La réaction est violente et très exothermique, il faut refroidir très énergiquement le mélange réactionnel et ne faire l'addition de $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ que très lentement. En fin de préparation l'excès éventuel d'amine ainsi que l'éther déplacé sont éliminés sous vide. Les produits bruts ainsi obtenus sont purifiés soit par des cristallisations à partir de solutions benzéniques $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{BF}_3, (\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3, (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3]$ soit par des précipitations par l'éther à partir des solutions alcooliques $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN} \cdot \text{BF}_3, (\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{HN} \cdot \text{BF}_3]$.

I. Le trifluorure de bore et les éthylamines. — a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 (cf. p. 683).

BF_3 p. 100. Tr. : 40,0 ; 40,3 ; 40,3. — Moyenne : 40,2. — Calc. : 40,1.

$F = 29^\circ\text{-}30^\circ$ avec décomposition ; $\alpha^{30} = 2,9 \times 10^{-4}$. Très soluble dans le méthanol, l'éthanol, le benzène, l'acétone, l'éther mais insoluble ou très peu soluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Effet Faraday :

Solvant	p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Éthanol	0,074 g	0,8277	1,186	0,927
Acétone	0,180 g	0,8529	1,174	0,925
Benzène	0,204 g	0,9238	2,749	0,923
			moyenne	0,925

d'où $[\omega]_M = 169,01 \times 0,925 \times 10^{-2} = 156,4 \times 10^{-2}$.

b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100 : Tr. : 48,3 ; 48,5 ; 48,3. — Moyenne : 48,4. — Calc. : 48,1.

$F = 159^\circ\text{-}160^\circ$ (160° dans la référence (31)). Soluble dans les alcools, la diéthylamine, l'eau, mais insoluble dans le benzène ou l'éther.

(46) R. C. OSTHOFF et F. H. CLARK, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1361.

Effet Faraday :

Solvant	<i>p</i>	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Éthanol	0,128 g	0,8377	1,158	0,873
Eau	0,092 g	1,0107	0,948	0,876
			moyenne	0,875

$$\text{d'où } [\omega]_M = 140,92 \times 0,875 \times 10^{-2} = 123,3 \times 10^{-2}.$$

c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 60,2 ; 60,4 ; 60,4. — Moyenne : 60,3. — Calc. : 60,1.

$F = 87^{\circ}\text{-}88^{\circ}$ (89° dans la référence (31)); soluble dans le benzène, beaucoup moins dans l'éther.

Effet Faraday (solutions benzéniques) :

<i>p</i>	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,092 g	0,9062	2,968	0,778
0,087 g	0,9040	2,973	0,782
		moyenne	0,780

$$\text{d'où } [\omega]_M = 112,90 \times 0,780 \times 10^{-2} = 88,0 \times 10^{-2}.$$

II. Le trifluorure de bore et les propylamines. — Ces combinaisons ne paraissent pas avoir donné lieu à une étude comparable à celle réalisée par Kraus et Brown dans le cas des éthylamines.

a) $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 32,1 ; 32,5 ; 32,4. — Moyenne : 32,3. — Calc. : 32,1.

$F : 227^{\circ}\text{-}228^{\circ}$; soluble dans le benzène, l'éther, les alcools méthylelique et éthylique, l'acétone, mais insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Effet Faraday :

Solvants	<i>p</i>	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Benzène	0,104 g	0,899 ₆	2,945	1,095
Acétone	0,066 g	0,810 ₀	1,157	1,090
		moyenne		1,092

d'où $[\omega]_M = 211,09 \times 1,092 \times 10^{-2} = 230,6 \times 10^{-2}$.

b) $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{HN}\cdot\text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 40,5 ; 40,3 ; 40,1. — Moyenne : 40,3. — Calc. : 40,1.

soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone mais insoluble ou très peu soluble dans le benzène et l'éther.

Effet Faraday :

Solvants	<i>p</i>	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Acétone	0,062 g	0,813 ₅	1,170	1,013
Éthanol	0,139 g	0,832 ₈	1,164	1,016
		moyenne		1,015

d'où : $[\omega]_M = 169,02 \times 1,015 \times 10^{-2} = 171,6 \times 10^{-2}$.

III. Le trifluorure de bore et la tri *n*-butylamine. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 26,3 ; 26,5 ; 26,7. — Moyenne : 26,5. — Calc. : 26,7.

$F = 600\text{-}610$ ($590\text{-}610$ dans la référence ⁽⁴⁵⁾); $\chi_M = 183 \times 10^{-6}$, soluble dans le benzène, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone.

Effet Faraday :

Solvants	<i>p</i>	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Acétone	0,077 g	0,811 ₃	1,175	1,205
Benzène	0,082 g	0,896 ₄	2,996	1,208
		moyenne		1,206

et $[\omega]_M = 253,16 \times 1,206 \times 10^{-2} = 305,4 \times 10^{-2}$.

C. Le trifluorure de bore et la pyridine. — La préparation du composé d'addition ($C_5H_5N \cdot BF_3$) a été réalisée suivant la méthode de Van der Meulen et Heller (33), c'est-à-dire en saturant de BF_3 une solution benzénique de pyridine (10 g de C_5H_5N dans 20 cm³ de C_6H_6) maintenue à 10°.

Par évaporation du benzène on obtient le composé sous forme de cristaux allongés, incolores. Ce produit peut aussi être préparé par action de $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ sur la pyridine à — 10° environ.

L'échantillon purifié par une série de cristallisations fractionnées à partir du benzène présente les caractéristiques suivantes :

Constantes physiques :

$E_b = 295^\circ \pm 1^\circ / 746 \text{ imm}$ ($300 \pm 1^\circ$ (*)) ; $F = 47^\circ - 48^\circ$ ($45^\circ \pm 1^\circ$ (*)) ; $\alpha^{50} = 5,0 \times 10^{-4}$ ($5,09 \times 10^{-4}$ (*)) ; $\chi_M = -80 \times 10^{-6}$.

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 45,9 ; 45,9 ; 46,2. — Moyenne : 46,0. — Calc. : 46,2.

Effet Faraday :

Solvants	p	d_{4}^{20} solution	$10^2 \times \alpha$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Acétone	0,164 g	0,872 ₈	1,271	1,381
Benzène	0,043 g	0,899 ₅	3,108	1,377
			moyenne	1,379

$$[\omega]_M = 146,92 \times 1,379 \times 10^{-2} = 202 \times 10^{-2}.$$

D. Le trifluorure de bore et l'acétonitrile. — Nous avons préparé cette combinaison signalée par Patein (46), Bowlus et Nieuwland (35), Laubengayer et Sears (36), en faisant absorber environ 8,5 g de BF_3 par 5 g de nitrile dissous dans 10 cm³ de benzène. Le composé apparaît rapidement sous forme de cristaux incolores. Ces cristaux après essorage sont sublimés sous vide.

Ils présentent les caractéristiques suivantes :

Teneur en bore :

B p. 100. Tr. : 9,7 ; 9,7 ; 10,0. — Moyenne : 9,8. — Calc. : 10,1.

$F = 137^\circ \pm 1^\circ$ (en tube fermé) (135°₅ référence (36) ; 87° référence (35)). Ces cristaux fument abondamment à l'air et s'altèrent très rapide-

(*) Cf. (33).

(**) G. PATEIN, C. R., 1891, 113, 85.

ment. Par ailleurs, ils sont très peu solubles dans les solvants inertes et de ce fait nous n'avons pu examiner leur comportement magnétooptique.

E. Le trifluorure de bore et la diméthylformamide. — D'après les travaux de Bowlus et Nieuwland (35) et de Mutterties et Rochow (37), seule la diméthylformamide forme avec BF_3 un composé stable pouvant être isolé et purifié. Nous avons préparé cette combinaison en faisant barboter BF_3 dans l'amide maintenue aux environs de 10° .

Les cristaux obtenus sont séchés puis purifiés par une série de cristallisations. Ils fondent entre 57° et 58° ; le produit fondu reste assez facilement en surfusion.

Teneur en bore :

B p. 100. Tr. : 8,0; 7,8; 8,1. — Moyenne : 8,0. — Calc. : 7,7.

Effet Faraday (solutions alcooliques) :

p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,076 g	0,8254	1,172	0,880
0,091 g	0,8306	1,170	0,875
	moyenne		0,878

et $[\omega]_M = 140,92 \times 0,878 \times 10^{-2} = 123,7 \times 10^{-2}$.

F. Le trichlorure de bore et la triméthylamine. — Le composé d'addition $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ est préparé en condensant le trichlorure de bore dans une solution benzénique de triméthylamine maintenue aux environs de 0° . L'excès éventuel des réactifs est évaporé sous vide. Le composé est un solide cristallisé que nous avons purifié par des cristallisations à partir du benzène. La température de fusion est de $244^{\circ}\text{-}245^{\circ}$ avec début de décomposition ($F = 245^{\circ}$ avec légère décomposition dans la référence (47) et $243^{\circ}\text{-}245^{\circ}$ sans décomposition dans la référence (48)).

Teneur en chlore (déterminée sous forme de chlorure d'argent) :

Cl p. 100. Tr. : 60,7; 60,5; 60,8. — Moyenne : 60,7. — Calc. : 60,4.

(47) G. M. PHILLIPS, J. S. HUNTER et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc. G.-B.*, 1945, 146.

(48) E. WIBERG et L. SÜTTERLIN, *Z. anorg. Chem.*, 1931, **202**, 31.

(49) H. C. BROWN et R. H. HOLMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2173.

Effet Faraday (solutions benzéniques) :

p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,071 g	0,9042	3,059	1,331
0,075 g	0,9067	3,059	1,327
0,063 g	0,9015	3,126	1,320
moyenne			1,326

$$\text{et } [\omega]_M = 176,31 \times 1,326 \times 10^{-2} = 233,8 \times 10^{-2}.$$

G. Le trichlorure de bore et la triéthylamine. — La préparation du composé $(C_2H_5)_3N \cdot BCls$ est identique à celle de $(CH_3)_3N \cdot BCls$. Le composé est purifié par une série de 8 recristallisations à partir du benzène. Nous avons déterminé la teneur en chlore et en bore après hydrolyse.

Teneur en bore :

B p. 100. Tr. : 4,9 ; 5,1 ; 5,2. — Moyenne : 5,1. — Calc. : 4,9.

Teneur en chlore (déterminée sous forme de chlorure d'argent) :

Cl p. 100. Tr. : 48,6 ; 49,5 ; 49,2. — Moyenne : 49,1. — Calc. : 48,7.

$F = 75^\circ \pm 2^\circ$ avec décomposition ; $\chi_M = -153 \times 10^{-6}$.

Effet Faraday :

Solvants	p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
Benzène	0,063 g	0,897	3,064	1,407
Acétone	0,161 g	0,857	1,254	1,414
moyenne				1,410

$$\text{d'où } [\omega]_M = 218,38 \times 1,410 = 10^{-2} = 308,0 \times 10^{-2}.$$

H. Le trichlorure de bore et la pyridine. — Le composé $C_5H_5N \cdot BCls$ préparé suivant la méthode déjà utilisée pour $(CH_3)_3N \cdot BCls$ est purifié par une série de cristallisations fractionnées à partir du benzène.

Teneur en chlore :

Cl p. 100. Tr. : 53,7 ; 54,2 ; 54,1. — Moyenne : 54,0. — Calc. : 54,2.

$F = 112^\circ \pm 1^\circ$ (113⁰-114⁰, référence (49)) ; $\chi_M = -118 \times 10^{-6}$.

Effet Faraday (solutions benzéniques) :

P	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,141 g	0,9356	3,073	1,747
0,127 g	0,9297	3,078	1,752
	moyenne		1,749

d'où $[\omega]_M = 196,3 \quad 1,75 \times 10^{-2} = 343,3 \times 10^{-2}$.

CHAPITRE II

Examen des résultats.

Nous résumerons dans un tableau d'ensemble les divers résultats obtenus au cours de l'étude magnétooptique de la liaison N → B. A côté des grandeurs précédemment définies (rotation magnétique spécifique et moléculaire) nous mentionnons la « valeur calculée » de la rotation moléculaire.

Sous ce nom, nous désignons la somme des rotations moléculaires de l'halogénure de bore et de la molécule organique dont l'union engendre le composé envisagé. Cette façon de présenter les résultats nous permet une comparaison commode entre le comportement d'un composé et celui de ses composants. En anticipant sur les résultats que nous allons présenter, nous pouvons dire que la rotation moléculaire « observée » de tous les composés étudiés diffère de la « valeur calculée ». Les résultats expérimentaux montrant que la règle d'additivité des modules moléculaires est vérifiée dans le cas de mélanges formés par deux espèces chimiques ne réagissant pas entre elles, nous pouvons penser que la différence observée ici traduit avant tout la formation d'un composé d'addition. Il ne saurait cependant être question d'attribuer cet écart à la seule présence d'une liaison « semi-polaire » ; la contribution de la molécule BX₃ ou de la molécule organique ne pouvant être identique pour la molécule libre et pour le composé d'addition, étant donné que le passage de la première structure à la deuxième provoque en premier lieu des modifications dans le cortège électronique du donneur et de l'accepteur.

Ainsi l'atome de bore entouré dans la molécule BX₃ de 6 électrons occupant les orbitales sp² est environné dans un composé d'addition de

8 électrons occupant des orbitales sp^3 . Ces modifications dans la nature et le nombre des orbitales utilisées s'accompagnent d'un changement des paramètres géométriques des deux édifices moléculaires comme nous l'indiquent les travaux de Hoard et de ses collaborateurs (50 à 53). Nous rappellerons tout d'abord que les résultats obtenus en spectrographie Raman et infra-rouge ainsi que par diffraction électronique permettent d'attribuer à BF_3 une structure plane, le bore étant situé au centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par les atomes de fluor avec $r_{B-F} = 1,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $(F, B, F) = 120^\circ \pm 3^\circ$. Les molécules libres H_3N et R_3N ont une structure pyramidale. Dans les composés d'addition les deux édifices BF_3 et H_3N ou R_3N deviennent tétraédriques (50 à 55) :

	r_{B-N}	r_{B-F}	r_{N-C}	(F, B, F)	(C, N, C)
$H_3N \cdot BF_3$	$1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$1,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$	—	$111 \pm 2^\circ$	—
$(CH_3)_3N \cdot BF_3$	$1,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$1,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$1,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$107 \pm 2^\circ$	$114 \pm 2^\circ$

Ces bouleversements de structure sont confirmés par l'apparition de moments dipolaires élevés. En effet, les molécules libres ont un moment nul (BCl_3 et BF_3) ou très faible [0,65 D pour $(CH_3)_3N$] ; au contraire, nous notons pour les composés d'addition $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ et $(CH_3)_3N \cdot BCl_3$ les valeurs $\mu = 5,76 \text{ D}$ et $\mu = 6,23 \text{ D}$ (47).

En résumé, l'effet particulier que nous observons du point de vue magnétooptique traduit l'ensemble des perturbations survenues aux deux édifices moléculaires renfermant respectivement l'azote et le bore, au cours de la formation d'un composé d'addition.

Le tableau III contient l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de la liaison $N \rightarrow B$. Nous avons rappelé les valeurs des rotations moléculaires de BF_3 et de BCl_3 résultant de nos déterminations et les rotations moléculaires des molécules azotées. Pour celles-ci nous avons adopté les valeurs indiquées par F. Gallais et D. Voigt (56). La valeur attribuée à la diméthylformamide résulte de mesures personnelles et celle de la pyridine est empruntée à l'ouvrage de Mallemann (57).

(50) S. GELLER et J. L. HOARD, *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 121.

(51) S. GELLER et M. E. MILBERG, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 38.

(52) S. GELLER et J. L. HOARD, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 399.

(53) J. L. HOARD, S. GELLER et W. M. CASKIN, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 396.

(54) H. A. LEVY et L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2085.

(55) H. BRAUNE et P. PINNOW, *Z. physik. Chem.*, 1937, B **35**, 239.

(56) F. GALLAIS et D. VOIGT, *C. R.*, 1956, **243**, 943.

(57) R. DE MALLEMANN, *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire magnétique (Effet Faraday)*, Hermann et Cie, Paris, 1951.

TABLEAU III

	Masse moléculaire	$10^3 \times [\omega]$ (mn)	$10^2 \times [\omega]_M$ (mn)		$(a)-(b)$
			Mesuré (a)	Calculé (b)	
BF_3			121		
H_3N	.	17,03			
$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	84,95	0,558	42,0	— 116
$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$.	45,08		47	163
$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	112,90	0,780	87,5	— 120
$\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$.	73,10		88	208
$\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	140,92	0,875	138,2	— 136
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.	101,19		123	259
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	169,01	0,925	209,0	— 174
$\text{H}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$.	101,20		156	330
$\text{H}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	169,02	1,015	185,6	— 174
$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$.	143,27		172	307
$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	211,09	1,092	284,5	— 135
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$.	185,34		211,09	405
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	253,16	1,206	358,9	— 175
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.	79,10		253,16	480
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$.	146,92	1,379	216,6	— 135
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.	73,10		203	338
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{BF}_3$.	140,92	0,878	108,0	— 105
BCl_3			147		
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$.			132,7	
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$.	176,31	1,326	234	280
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.	101,19		209,0	— 46
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$.	218,38	1,410	308	— 48
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.	79,10		216,6	356
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$.	196,30	1,749	343	363

L'examen du tableau III nous amène à faire une constatation générale : tous les composés examinés se caractérisent par une différence $(a)-(b)$ négative. Cet effet peut être très important puisque la rotation magnétique moléculaire des composés formés par BF_3 avec les amines secondaires et tertiaires ainsi qu'avec la pyridine est inférieure à la rotation de la molécule d'amine prise isolément. Si nous rappelons que la propriété étudiée est une propriété massique, le caractère exceptionnel du comportement magnétooptique de ces combinaisons nous apparaît clairement. Nous remarquerons encore que les composés appartenant à une famille homogène ($\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$, $\text{R}_2\text{HN} \cdot \text{BF}_3$, $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$...)

se caractérisent du point de vue de l'effet Faraday par une valeur sensiblement constante de la quantité (a)-(b). Nous relevons ainsi dans la série $R_3N \cdot BF_3$ les valeurs — 174 ($R = C_2H_5$), — 174 ($R = n-C_3H_7$), — 175 ($R = n-C_4H_9$).

La constance est moins parfaite pour les composés $R_3N \cdot BCl_3$ encore que nous ne disposions que de deux exemples. Toutefois, les deux valeurs observées — 46 ($R = CH_3$) et — 48 ($R = C_2H_5$) restent comparables. On constate d'une façon générale que les composés méthylés présentent une légère anomalie par rapport aux composés de poids moléculaires supérieurs ; du point de vue de l'effet Faraday tout se passe comme si la propriété ne s'affirmait qu'à partir des composés éthylés ou propylés. Nous pouvons donc admettre que la famille des composés $R_3N \cdot BCl_3$ se caractérise par une différence (a)-(b) égale à -48 ± 1 .

En définitive, nous donnerons au tableau III une forme plus concise, celle du tableau IV.

TABLEAU IV

Composés	(a)-(b)	Composés	(a)-(b)
$H_3N \cdot BF_3$	— 116 ± 1		
$H_2RN \cdot BF_3$	— 120 ± 1		
$HR_2N \cdot BF_3$	— 136 ± 1		
$R_3N \cdot BF_3$	— 175 ± 1	$R_3N \cdot BCl_3$	— 48 ± 1
$C_5H_5N \cdot BF_3$	— 135 ± 1	$C_5H_5N \cdot BCl_3$	— 20 ± 1
$HCON(CH_3)_2 \cdot BF_3$	— 105 ± 1		

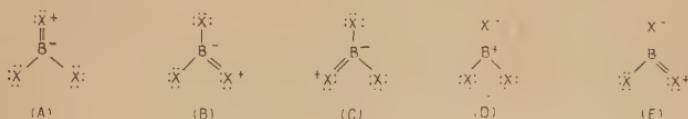
Le tableau IV nous permet d'étudier les variations de l'effet observé suivant la nature des molécules renfermant l'atome donneur ou l'atome accepteur.

I. — L'influence de l'acide de Lewis mis en jeu dans le composé nous apparaît en comparant le comportement des composés formés par BF_3 et BCl_3 avec une même molécule azotée. Nous notons les valeurs suivantes de la quantité (a) (b) :

$$(C_2H_5)_3N \cdot BX_3 \left\{ \begin{array}{l} -175 (X = F) \\ -48 (X = Cl) \end{array} \right.; \quad C_5H_5N \cdot BX_3 \left\{ \begin{array}{l} -135 (X = F) \\ -20 (X = Cl) \end{array} \right.$$

Sous ce rapport le trifluorure de bore surclasse donc très nettement le trichlorure. Ce résultat paraît logique du point de vue des électronégativités. Les atomes de fluor plus électronégatifs que les atomes de chlore doivent induire sur le bore une charge positive plus importante et de ce fait augmenter son caractère de donneur. Cette différence d'électronégativité entre fluor et chlore paraît aussi provoquer une différence

entre l'état des liaisons B-F et celui des liaisons B-Cl. Si, avec Pauling (58), nous admettons que la structure mésomère des molécules BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}$ ou Br) résulte de la résonance entre diverses formes homopolaires et ioniques :



Les données expérimentales permettant de déterminer la longueur des liaisons B-X indiquent que les formes ioniques (D) et (E) ont peu d'importance dans la structure de BCl_3 mais qu'elles participent au contraire de façon non négligeable à la structure de BF_3 , le caractère ionique partiel de ces liaisons étant de 22 p. 100 pour B-Cl et de 63 p. 100 pour B-F. Dans les composés d'addition les liaisons B-Cl et B-F doivent au contraire se rapprocher davantage du caractère homopolaire étant donné que $I_{\text{B-F}} = 1,38 \text{ \AA}$ dans le composé $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ par exemple (52), cette valeur étant précisément la valeur calculée en supposant les formes ioniques (D) et (E) négligeables. En d'autres termes les liaisons B-F doivent se trouver plus profondément modifiées que les liaisons B-Cl lors de la formation d'un composé d'addition.

Il est sans doute intéressant de rappeler les résultats obtenus par Brown et Holmès (59) dans l'étude des chaleurs de réaction des halogénures de bore avec la pyridine. La réaction $\text{BX}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BX}_3$ s'accompagne d'un effet thermique égal à $-25,0 \pm 1 \text{ kcal/mole}$ si $X = \text{F}$, $-30,8 \pm 0,2$ si $X = \text{Cl}$ et $-32,0 \pm 0,2$ si $X = \text{Br}$. Ainsi, vis-à-vis de la pyridine la force des acides BX_3 varie suivant $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Ce résultat est inattendu ; l'électronégativité des atomes X variant suivant l'ordre $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$, on pourrait croire que la capacité d'accepteur de l'atome de bore serait maximum pour BF_3 et décroîtrait pour BCl_3 et pour BBr_3 , étant donné que la charge négative induite sur le bore par les atomes X s'échelonne suivant la progression $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$.

II. — La différence (a)-(b) est également affectée par la nature de la molécule azotée. Nous notons en particulier que cette quantité évolue avec le caractère « primaire », « secondaire » ou « tertiaire » de l'azote, c'est-à-dire avec le nombre des groupements R fixés sur cet atome :

$$-116 (\text{H}_3\text{N}), -120 (\text{H}_2\text{RN}), -136 (\text{HR}_2\text{N}), -135 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}), -175 (\text{R}_3\text{N}).$$

On peut rapprocher ces résultats de l'évolution du potentiel d'ionisation dans la série des méthylamines. La détermination de ce potentiel

(58) L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 2nd ed., 1944.

(59) H. C. BROWN et R. H. HOLMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2173.

d'ionisation, qui correspond au départ d'un électron p , peut être d'ailleurs considérée comme une mesure intrinsèque du caractère basique de ces amines. Ces potentiels s'échelonnent suivant :



Cet ordre met en évidence l'effet inductif dû aux remplacements successifs des atomes d'hydrogène par des groupements méthyles : la charge négative induite sur l'azote décroît de $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ à H_3N . On devrait observer une variation semblable dans la capacité de donneur de l'atome d'azote, c'est-à-dire de sa basicité dans le sens généralisé de Lewis (62). Ces résultats semblent justifier l'évolution du comportement magnéto-optique suivant le nombre des groupements R fixés sur l'azote.

Le jeu des effets inductifs n'est pas toujours suffisant pour interpréter les divers résultats obtenus dans l'étude de ces combinaisons.

En particulier, nous devons noter les travaux de Brown sur les composés d'addition des trialecoylbores avec des amines (63). Les résultats obtenus montrent qu'il est nécessaire de tenir compte à côté de l'effet inductif des contraintes stériques et particulièrement de la « back strain ». Par ailleurs, Price (60) a pu démontrer par l'étude du potentiel d'ionisation (*) des composés RCl ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) que la concentration de charge induite sur l'halogène varie avec la nature du groupement R et qu'ainsi on peut établir une échelle d'électronégativité pour ces groupements : chaque radical étant d'autant moins électronégatif que la charge sur l'halogène est plus grande, c'est-à-dire que le potentiel d'ionisation est plus faible.

On obtient l'ordre d'électronégativité décroissante $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7$. Nous devrions donc observer une évolution comparable de la quantité (a)-(b) avec la nature des groupements R : ces groupements induisant sur l'azote des charges variables suivant leur nature. Au contraire, nous avons noté que (a)-(b) s'avère, dans une famille homogène, indépendant de la nature de R : ceci est sans doute dû au fait que les différences d'électronégativité entre ces radicaux sont trop faibles pour influencer de façon appréciable le comportement magnétooptique des combinaisons étudiées.

Cette différence de comportement entre amines primaires, secondaires et tertiaires a été déjà mise en évidence par deux séries de travaux que nous rappellerons ici. François et Hoareau (66) ont, en effet, montré que

(60) W. C. PRICE, *Chem. Rev.*, 1957, **41**, 257.

(61) W. C. PRICE et A. D. WALSH, *Nature*, 1941, **148**, 372.

(62) G. N. LEWIS, *J. Frank. Inst.*, 1938, **226**, 293.

(63) H. C. BROWN, *Science*, 1946, **103**, 385.

(*) Ce potentiel d'ionisation correspond au départ d'un des électrons d'un doublet libre du chlore, cf. (65).

(64) F. J. SOWA, H. D. HINTON et J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3402.

(65) A. D. WALSH, *Contribution à l'étude de la structure moléculaire*, Vol. commémoratif Victor-Henri, Désoer, Liège, 1948.

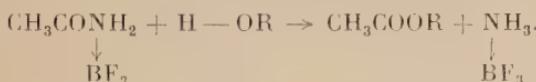
(66) H. FRANÇOIS et J. HOAREAU, *C. R.*, 1958, **236**, 2066.

la susceptibilité magnétique de l'atome d'azote peut être prise égale à $6,4 \times 10^{-6}$ dans les composés H_2RN et à $4,55 \times 10^{-6}$ dans les composés HR_2N et R_3N .

D'une façon analogue Gallais et Voigt (56) ont été conduits à adopter pour la rotation magnétique atomique de l'azote des valeurs différentes suivant le caractère de l'amine envisagée : $10,1 \times 10^{-2}$ dans les molécules H_2RN , $17,6 \times 10^{-2}$ dans les molécules HR_2N et $40,3 \times 10^{-2}$ dans les molécules R_3N ; l'azote « tertiaire » se différencie très nettement de l'azote « secondaire » ou « primaire ». Si nous revenons aux composés formés par ces amines avec le trifluorure de bore, nous notons que les combinaisons $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ se distinguent aussi très nettement des combinaisons $\text{HR}_2\text{N} \cdot \text{BF}_3$ et $\text{H}_2\text{RN} \cdot \text{BF}_3$.

Nous noterons enfin la similitude de comportement entre $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ et les composés $\text{HR}_2\text{N} \cdot \text{BF}_3$.

III. — Il convient sans doute de justifier ici la place accordée à la combinaison formée par la diméthylformamide et BF_3 . La molécule $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ renferme deux atomes capables de jouer le rôle de donneur, l'oxygène et l'azote. Il semble que ce rôle soit dévolu à l'azote. En effet, l'action d'un alcool sur un composé RCONH_2 conduit à la formation du composé $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ suivant le schéma :



Par ailleurs l'examen des spectres infra rouges de la diméthylformamide et de son composé d'addition avec BF_3 (*) semble autoriser la même conclusion. En effet, dans le cas de la diméthylformamide on observe à 1670 cm^{-1} une bande attribuable au groupement $\text{C} = \text{O}$ et dans le cas du composé d'addition une bande double (**) d'intensité comparable à celle de la précédente et dont le sommet pourrait se situer vers 1670 cm^{-1} . Au contraire, il ressort des observations de Chalandon et Susz (67) que la formation d'un composé d'addition entre BF_3 et une cétone s'accompagne d'une très forte atténuation de la bande attribuable au groupement $\text{C} = \text{O}$ et d'un important abaissement de la fréquence correspondant à cette bande ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$). On peut donc penser que dans $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{BF}_3$ la liaison $\text{C} = \text{O}$ n'est pratiquement pas intéressée par la liaison qui unit les deux molécules. La liaison $\text{C} - \text{N}$ devrait être plus fortement perturbée par la formation d'une liaison $\text{N} \rightarrow \text{B}$, malheureusement la vibration de valence $\text{C} - \text{N}$ ne peut être attribuée avec certitude.

(*) Ces spectres ont été déterminés au Laboratoire de Chimie-Agrégation de la Faculté des Sciences de Toulouse. Nous tenons à en remercier ici le directeur M. le Professeur Mathis.

(**) Ce dédoublement de la bande pourrait résulter de l'existence de deux stéréoisomères.

(67) P. CHALANDON et B. P. SUSZ, *Archives des Sciences*, Genève, 1956, 9, 461.

Nous rassemblerons dans le tableau suivant les valeurs de la susceptibilité magnétique moléculaire pour un certain nombre de composés d'addition.

	$10^6 \chi_M$	
molécule organique		composés
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	— 152 (*)	— 183 } avec BF_3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	— 49 (70)	— 80 }
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	— 83 (*)	— 153 } avec BCl_3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	— 49 (13)	— 118 }

Nous rappellerons que la susceptibilité magnétique moléculaire de BCl_3 a fait l'objet de deux déterminations $10^6 \times \chi_M = -60,0$ (69), — 59,9 (70).

Il apparaît que la susceptibilité magnétique moléculaire des deux combinaisons $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ et $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ est, en valeur absolue, supérieure à la somme des susceptibilités de la molécule organique et de BCl_3 .

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA LIAISON O → B

La deuxième liaison que nous avons étudiée unit un atome d'oxygène « donneur » à un atome de bore « accepteur ». Le nombre des combinaisons formées par BF_3 est ici encore supérieur à celui des combinaisons formées par BCl_3 . En effet si BF_3 peut s'unir à de nombreuses molécules oxygénées tant organiques (éthers, esters, cétones, acides, alcools) que minérales (oxydes, hydroxydes, acides oxygénés...) (**), il semble qu'on ne connaisse que deux composés de BCl_3 avec des molécules oxygénées : $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$ (48) (74) (75). En génér-

(*) Valeurs calculées d'après la systématique de Pascal (68).

(68) P. PASCAL, A. PAGAULT et J. HOAREAU, *C. R.* 1951, **233**, 1078.

(70) K. KIDO, *Sci. Rep. Tôhoku*, 1932, I, **21**, 869 et 1933, **22**, 834.

(74) P. PASCAL, *C. R.*, 1944, **218**, 57.

(**) Pour une bibliographie complète, cf. (71).

(71) E. WIBERG et W. SÜTTERLIN, *Z. anorg. Chem.*, 1931, **202**, 22.

(72) E. WIBERG et W. SÜTTERLIN, *Z. anorg. Chem.*, 1931, **202**, 37.

(73) H. S. BOOTH et D. R. MARTIN, *Boron trifluoride and its derivatives*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1949.

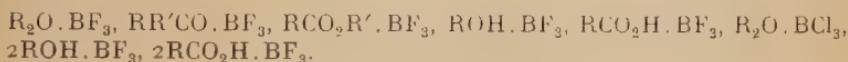
(74) L. GATTERMANN, *Ber.*, 1889, **22**, 186.

(75) H. RAMSER et E. WIBERG, *Ber.*, 1930, **66** B, 1136.

ral BCl_3 réagit avec les molécules oxygénées comme un chlorure d'acide pour donner les esters ROBCl_2 , $(\text{RO})_2\text{BCl}$ et $(\text{RO})_3\text{B}$ ⁽⁴⁸⁾⁽⁷¹⁾⁽⁷²⁾. Comme nous serons amenés à le constater les composés dans lesquels la présence d'une liaison « semi-polaire » $\text{O} \rightarrow \text{B}$ paraît établie sans équivoque font preuve d'un comportement magnétooptique analogue à celui des combinaisons présentant une liaison $\text{N} \rightarrow \text{B}$.

Il convient d'accorder une place à part aux molécules hydroxylées. Elles sont, en effet, susceptibles de former avec BF_3 deux types de composés : $\text{ROH} \cdot \text{BF}_3$ et $2\text{ROH} \cdot \text{BF}_3$ qui font preuve vis-à-vis de l'effet Faraday de comportements très différents, les combinaisons 1 : 1 s'apparentant seules aux autres composés étudiés ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $\text{RRCO} \cdot \text{BF}_3$, ...). Au contraire, l'étude des propriétés électriques par exemple permet de rapprocher ces deux familles de composés en les différenciant des autres combinaisons oxygénées.

En résumé, nous avons étudié des combinaisons appartenant aux types suivant :



CHAPITRE PREMIER

Étude expérimentale.

A. Combinaisons avec les éthers. — Le trifluorure de bore et les éthers. — Parmi les combinaisons $\text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3$ nous avons préparé et étudié les composés formés par l'union du trifluorure de bore avec, successivement, les éthers méthylique, éthylique, propylique et butylique normal.

Les combinaisons $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ signalées dès 1894 par Gasselin⁽⁷⁶⁾ ont fait l'objet de nombreuses études⁽⁷³⁾ et sont actuellement des produits commerciaux. Au contraire, il ne semble pas que les composés $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ et $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ aient été isolés⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾⁽²⁹⁾.

Ces quatre combinaisons obtenues en saturant de trifluorure de bore l'éther correspondant maintenu à basse température sont des liquides huileux, incolores après purification et fumant à l'air.

⁽⁷⁴⁾ V. GASSELIN, *Ann. Chem. Phys.*, 1894 (7), 3, 5.

⁽⁷⁵⁾ H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL et G. WILLFANG, *J. prakt. Chem.*, 1939, **154**, 83.

⁽⁷⁶⁾ H. A. BRUSON, U. S. Pat. 2 375 768, 15 mai 1945 et U. S. Pat. 2 376 869, 29 mai 1945.

I. $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. — Nous avons utilisé le produit commercial « Fluka » qui après deux distillations fractionnées en atmosphère d'azote nous a donné un échantillon présentant les caractéristiques suivantes :

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 59,7 ; 59,4 ; 60,0. — Moyenne : 59,7. — Calc. : 59,4.

Constantes physiques :

$E_b = 126^\circ/752$ mm (126° - 128° (*)) ; $F = -14^\circ \pm 1^\circ$ (-14° (*)) ; $d_4^{20} = 1,241_2$ (1,241 (*)) ; $x^{20} = 3,5 \times 10^{-4}$; $n_D^{20} = 1,301_8$; $\chi_M = -59 \times 10^{-6}$.

Effet Faraday :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . \\ 10^2 \times [\omega]_M & . & . \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,763_2 & 0,762_1 & 0,761_2 \\ 0,615 & 0,614 & 0,613 \\ 113,89 \times 0,614 & - 69,9. & \end{array}$$

II. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. — Les échantillons étudiés sont obtenus par distillation fractionnée en atmosphère d'azote soit du produit commercial Fluka (1), soit d'un produit brut préparé par nos soins (ii). L'analyse et la comparaison des constantes physiques nous ont montré l'identité de ces deux produits.

Teneur en BF_3 :

Échantillon (i), BF_3 p. 100. Tr. : 47,5 ; 47,8 ; 47,6. — Moyenne : 47,6.

Échantillon (ii), BF_3 p. 100. Tr. : 47,7 ; 47,3 ; 47,5. — Moyenne : 47,5. — Calc. : 47,8.

Constantes physiques :

$E_b = 125^\circ/750$ mm (i) et (ii) (123° , 125° - 126° (*)) ; $F = -58^\circ \pm 1^\circ$ (i) et (ii) (-57° , -60° (*)) ; $d_4^{20} = 1,127_3$ (i), $1,127_0$ (ii) ($1,128$ (*)) ; $x^{25} = 3,0 \times 10^{-4}$ (i) et (ii) ($2,96 \times 10^{-4}$ (*)) ; $n_D^{20} = 1,347_4$ (i), $1,347_1$ (ii).

Effet Faraday :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & \left\{ \begin{array}{l} (\text{i}) \\ (\text{ii}) \end{array} \right. & . \\ 10^6 \times [\omega] & \left\{ \begin{array}{l} (\text{i}) \\ (\text{ii}) \end{array} \right. & . \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,927_2 & 0,928_0 & 0,926_4 \\ 0,921_9 & 0,921_1 & 0,920_6 \\ 0,822 & 0,823 & 0,822 \\ 0,818 & 0,817 & 0,817 \end{array}$$

(*) Cf. (1st) (2nd) (7th) à (8th).

(1st) A. W. LAUBENGAYER et G. R. FINLAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 884.

(^{2nd}) S. SUGDEN et M. WALOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 1492.

(^{7th}) N. N. GREENWOOD, R. L. MARTIN et J. H. EMÉLÉUS, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3030.

(^{8th}) H. C. BROWN et R. H. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2557.

(^{8th}) J. R. JOHNSON, H. R. SNYDER et M. G. VAN CAMPEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 115.

(^{8th}) E. WIBERG et W. MATHING, *Ber.*, 1937, **70**, 690.

En prenant comme valeur moyenne de la constante spécifique :

$$10^2 \times [\omega] = 0,82_0;$$

la rotation magnétique moléculaire est égale à :

$$[\omega]_M = 141,92 \times 0,82_0 \times 10^{-2} = 116 \times 10^{-2}.$$

III. $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$. — Le produit brut est légèrement coloré en jaune, mais deux distillations fractionnées à pression réduite nous ont fourni un échantillon incolore, présentant les caractéristiques suivantes :

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 39,7 ; 40,9 ; 39,8. — Moyenne : 40,1. — Calc. : 39,9.

Constantes physiques :

$$\text{Eb} = 55^\circ/14 \text{ mm}; d_4^{20} = 1,056_9; x^{20} = 1,5 \times 10^{-4}; n_D^{20} = 1,370_6; \\ \chi_M = -107 \times 10^{-6}.$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{rcl} 10^2 \times \omega & = 1,035_7 & 1,034_9 \\ 10^2 \times [\omega] & = 0,980 & 0,980 \\ [\omega]_M & = 169,99 \times 0,980 \times 10^{-2} & = 167 \times 10^{-2}. \end{array}$$

IV. $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$. — Ce composé ne pouvant être distillé par suite de sa trop grande sensibilité à toute élévation de température nous avons réalisé plusieurs préparations de façon à comparer les résultats obtenus pour les différents échantillons :

	Teneur en BF_3			
	Trouvée	Calculée	d_4^{20}	$10^2 \times [\omega]$
Échantillon I .	34,2-34,4-34,6	34,2	1,0238	1,088
Échantillon II .	34,4-34,3-34,5	34,2	1,0242	1,085
Échantillon III .	34,1-34,4-34,3	34,2	1,0235	1,084

Nous avons adopté comme valeur de la rotation spécifique la valeur moyenne :

$$[\omega] = 1,08_6 \times 10^{-2}$$

$$\text{et } [\omega]_M = 198,05 \times 1,06_6 \times 10^{-2} = 215 \times 10^{-2}.$$

Le trichlorure de bore et l'éther éthylique. — Le composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BCl}_3$ préparé suivant un procédé analogue à celui utilisé pour obtenir

$(C_6H_5)_3N \cdot BCl_3$, se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche. Il est soluble dans le benzène mais difficilement cristallisables à partir de ces solutions. D'autre part, il est très sensible à l'humidité. Il en résulte que nous n'avons pu purifier l'échantillon destiné aux mesures et que le titre des solutions benzéniques utilisées pour ces mesures est entaché d'une certaine incertitude.

Teneur en chlore (déterminée sous forme de chlorure d'argent) :

Cl p. 100. Tr. : 55,2 ; 55,3 ; 54,8. — Moyenne : 55,1. — Calc. : 55,6.

Effet Faraday (solutions benzéniques) :

p	d_4^{20}	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,062 g	0,901 ₄	3,052	1,055
0,071 g	0,905 ₄	3,050	1,048
0,056 g	0,898 ₇	3,056	1,039

La concordance entre les différentes valeurs obtenues au cours de la détermination de la rotation magnétique est ici moins bonne que pour les divers autres composés.

Ceci est sans doute imputable à l'incertitude sur le titre des solutions et à l'instabilité de la combinaison envisagée. Nous adopterons :

$$10^2 \times [\omega] = 1,05 \text{ et } [\omega]_M = 245,29 \times 1,05 \times 10^{-2} = 257 \times 10^{-2}.$$

B. Le trifluorure de bore et les cétones. — L'action de BF_3 sur les cétones peut prendre deux aspects totalement différents suivant les conditions dans lesquelles cette opération est réalisée.

A basse température ou en présence d'un solvant inerte (CCl_4 par exemple) il est possible d'obtenir un composé d'addition. Au contraire, à la température ambiante, la réaction est plus complexe et il est impossible d'isoler un composé d'addition même à titre intermédiaire (*). Pour notre part, nous avons obtenu les composés d'addition de BF_3 avec l'acétone, la dipropylcétone et l'acétophénone en faisant barboter BF_3 dans une solution de la cétone envisagée dans CCl_4 ou dans $(C_2H_5)_2O$ dans le cas de l'acétophénone. Ces trois composés d'addi-

(*) On consultera à ce sujet les références (**) (***) (****).

(**) W. C. DOVEY et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1389.

(***) R. G. ELDERFIELD et T. P. KING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5437.

(****) R. LOMBARD et J.-P. STÉPHAN, *C. R.*, 1957, **237**, 333.

tion sont des solides blancs, fumant à l'air. Ils se décomposent rapidement sous l'action de la chaleur ou de l'humidité. Les échantillons destinés aux mesures sont obtenus à partir des produits bruts par lavages à l'éther de pétrole.

I. $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 54,1 ; 53,9 ; 54,2. — Moyenne : 54,1. — Calc. : 54,8.

Température de fusion déterminée en tube fermé 37°-40°.

Effet Faraday (mesures réalisées sur des solutions benzéniques fraîchement préparées) :

p	d_4^{20}	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,197 g	0,9363	2,78	0,76
0,161 g	0,9258	2,84	0,75

$$\text{et } [\omega]_M = 125,90 \times 0,75 \times 10^{-2} = 95 \times 10^{-2}.$$

II. $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CO} \cdot \text{BF}_3$. — Le produit brut a été lavé à l'éther de pétrole. La teneur en BF_3 de l'échantillon obtenue est la suivante :

BF_3 p. 100. Tr. : 37,6 ; 37,6 ; 37,7. — Moyenne : 37,6. — Calc. : 37,2.

Le produit fond en tube fermé entre 40° et 45° (44° dans la référence (68)).

Effet Faraday (solutions benzéniques) :

p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,189 g	0,9358	3,072	1,04
0,150 g	0,9236	2,910	1,04

$$\text{et } [\omega]_M = 182,62 \times 1,04 \times 10^{-2} = 190 \times 10^{-2}.$$

III. $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 36,4 ; 36,4 ; 36,2. — Moyenne : 36,3. — Calc. : 36,0.

Par ailleurs cette combinaison se décompose sans fondre dès 70° même en tube fermé.

Effet Faraday (solutions benzéniques) :

p	d_4^{20} solution	$10^2 \times \omega$ solution	$10^2 \times [\omega]$ soluté
0,095 g	0,9030	3,038	1,72
0,076 g	0,8915	3,031	1,70
		moyenne	1,71

$$\text{et } [\omega]_M = 187,76 \times 1,71 \times 10^{-2} = 322 \times 10^{-2}.$$

C. Le trifluorure de bore et les esters. — De très nombreux composés d'addition formés par le trifluorure de bore et divers esters ont été isolés. D'autre part, certains auteurs (*) expliquent l'action catalytique de BF_3 dans l'alkylation du benzène à l'aide d'esters par la formation de composés d'addition intermédiaires entre BF_3 et l'ester envisagé.

Pour notre part, nous avons préparé et étudié les combinaisons de BF_3 avec le formiate d'éthyle, les acétates d'éthyle et de butyle et le propionate d'éthyle. Ces diverses combinaisons sont obtenues en saturant de BF_3 l'ester maintenu aux environs de 0°.

1. $\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$. — Le produit brut est distillé en atmosphère sèche puis soumis à deux solidifications fractionnées.

Constantes physiques :

$$E_b = 101^0 \cdot 102^0 / 745 \text{ mm} \quad (102^0 / 748 \text{ mm} \text{ (**)}) ; \quad F = 3^0 \quad (3^0 \text{ (**)}) ; \\ d_4^{20} = 1,3216 \quad (1,3216 \text{ (**)}); \quad x^{20} = 3,6 \times 10^{-4}; \quad n_D^{20} = 1,3488; \quad \chi_M = -72 \\ \times 10^{-6}.$$

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 47,6 ; 47,5 ; 47,5. — Moyenne : 47,5. — Calc. : 47,8.

Effet Faraday :

$$10^2 \times \omega \quad . \quad . \quad . \quad 0,8776 \quad 0,8755 \quad 0,8771 \\ 10^2 \times [\omega] \quad . \quad . \quad . \quad 0,665 \quad 0,662 \quad 0,663$$

Nous adopterons $10^2 \times [\omega] = 0,663$ et pour la rotation moléculaire :

$$[\omega]_M = 141,90 \times 0,663 = 94,1 \cdot 10^{-2}.$$

(*) Cf. réf. (73).

(**) Cf. réf. (35) (80) (88).

(88) G. T. MORGAN et R. TAYLOR, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1931, 50, 869.

II. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$. — Le produit peut être purifié par distillations ou par cristallisations fractionnées. Nous avons utilisé ce dernier procédé après avoir constaté que les échantillons obtenus par distillations brûnaient et s'altéraient très rapidement. Cette remarque rejoint les observations de Greenwood et Martin⁽⁸⁹⁾ qui recommandent l'utilisation de cristallisations fractionnées de préférence aux distillations. Après huit solidifications fractionnées nous disposons d'un échantillon présentant les caractéristiques suivantes :

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 43,1 ; 43,3 ; 43,6. — Moyenne : 43,3. — Calc. : 43,5.

Constantes physiques :

$$\begin{aligned} \text{Eb} &= 120^\circ - 121^\circ / 741 \text{ mm } (123^\circ / 772 \text{ mm } (*)); F = 31^\circ - 32^\circ (32,05^\circ (**)); \\ d_4^l &= 1,230^{37} (1,322^{20} (*)); x^{35} = 1,9 \times 10^{-4} (1,82 \times 10^{-4} (*)); n_D^{37} = 1,353_5. \end{aligned}$$

Effet Faraday (mesures effectuées à 37°) :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . & . & . & . & 0,921_7 & 0,921_5 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & . & . & 0,749 & 0,749 \\ [\omega]_M & = 155,92 \times 0,749 \times 10^{-2} & = 116,8 \times 10^{-2}. \end{array}$$

III. $\text{CH}_3\text{CO}_2n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{BF}_3$. — On ne peut distiller ce produit, car l'ébullition s'accompagne d'une décomposition prononcée. Le composé a été obtenu dans un état de pureté satisfaisante par huit solidifications fractionnées.

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 36,5 ; 36,4 ; 36,7. — Moyenne : 36,5. — Calc. : 36,8.

Constantes physiques :

$$\begin{aligned} \text{Eb} &= 132^\circ - 133^\circ / 749 \text{ mm déc. } (135^\circ \text{ déc. } (**)); F = 17^\circ 5 - 18^\circ 5 (17^\circ 9 (**)); \\ d_4^{20} &= 1,155_0 (1,1554 (**)); x(t^\circ) = 2,5 \times 10^{-5} (20^\circ) [2,21 \times 10^{-5} (18^\circ) (**)]; \\ \chi_M &= - 104 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . & . & . & . & 1,035_8 & 1,036_2 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & . & . & 0,896_8 & 0,897_1 \\ [\omega]_M & = 183,98 \times 0,897 \times 10^{-2} & = 165,0 \times 10^{-2}. \end{array}$$

IV. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$. — Le produit a été purifié par une série de huit solidifications fractionnées.

(89) N. N. GREENWOOD et R. L. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, 1953, 751.

(*) Cf. (85) (88) (89).

(**) Cf. (89) (90).

(90) N. N. GREENWOOD et R. L. MARTIN, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A 215, 46.

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 40,3 ; 40,2 ; 40,0. — Moyenne : 40,2. — Calc. : 39,9.

Constantes physiques :

$E_b = 118^\circ/756 \text{ mm}$ ($116^\circ/747 \text{ mm}$ (*)) ; $F = 32^\circ 5-33^\circ 5$ (33° (**)) ;
 $d_4^{35} = 1,100_6$.

Effet Faraday (mesures effectuées à 35°) :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & . & . & . & . & . \\ \text{et} & [\omega]_M = 169,95 \times 0,830 \times 10^{-2} = 141,0 \times 10^{-2}. \end{array} \quad \begin{array}{ll} 0,920_8 & 0,922_1 \\ 0,829 & 0,831 \end{array}$$

D. Le trifluorure de bore et les acides. — Les acides organiques peuvent former deux types de combinaisons avec BF_3 :



Nous avons préparé et étudié les composés de deux types formés par les acides formique, acétique et propionique. D'une façon générale nous avons préparé le composé $2\text{RCO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$ en mettant en présence les quantités correspondantes d'acide et de trifluorure à une température comprise entre 0° et 15° . Ce composé purifié par distillation fractionnée à pression réduite puis saturé de BF_3 à basse température permet d'obtenir la combinaison $\text{RCO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$.

Les combinaisons équimoléculaires ainsi préparées sont purifiées par solidification fractionnée.

Les deux types de composés restent très facilement en surfusion.

I. Le trifluorure de bore et l'acide formique. — a) $2\text{HCO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 42,6 ; 42,9 ; 42,8. — Moyenne : 42,8. — Calc. : 42,4.

Constantes physiques :

$E_b = 47^\circ/15 \text{ mm}$ [$43^\circ-44^\circ/11 \text{ mm}$ (***)]; $d_4^{20} = 1,511_5$ [$1,5145$ (****)].

Nous avons pu noter la présence de bulles gazeuses dans le distillat indiquant un début de décomposition. Dans une deuxième distillation nous avons volontairement chauffé le produit au-delà de 55° 60° ; la décomposition s'accentue. On observe un dégagement gazeux (CO_2) et on peut aussi recueillir le composé $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ($F = 60^\circ$, $E_b = 60^\circ/2 \text{ mm}$, $d_4^{20} = 1,632_2$) formé dans la décomposition.

(***) Cf. (****).

(****) H. S. BOOTH et K. S. WILLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2273.

Effet Faraday :

$$\begin{array}{llll} 10^2 \times \omega & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . \\ \text{et} & [\omega]_M = 159,87 \times 0,580 \times 10^{-2} = 93 \times 10^{-2}. \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,875_2 & 0,876_8 & 0,877_1 \\ 0,579 & 0,580 & 0,580 \end{array}$$

b) $\text{HCO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 : BF_3 p. 100. Tr. : 59,7 ; 59,9 ; 59,9. — Moyenne : 59,8. — Calc. : 59,6.

Constantes physiques :

$$F = -19^\circ - 20^\circ [-20^\circ, -21^\circ]^{(91)}; d_4^{20} = 1,681_0.$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{llll} 10^2 \times \omega & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . \\ \text{et} & [\omega]_M = 118,85 \times 0,44_0 \times 10^{-2} = 52 \times 10^{-2}. \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,260_8 & 0,262_8 \\ 0,438 & 0,442 \end{array}$$

II. Le trifluorure de bore et l'acide acétique. — $a) \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 : BF_3 p. 100. Tr. : 36,0 ; 36,4 ; 36,3. — Moyenne : 36,2. — Calc. : 36,1.

Constantes physiques :

$$\begin{array}{l} E_b = 530-540^{(1)} \text{ mm}, 1410-1420/752 \text{ mm} (530-540 \text{ } 10 \text{ mm}, 1400 \\ 746 \text{ mm } (^*)) ; d_4^{20} = 1,342_0 (1,3421 \text{ } (^*)) ; x^{25} = 2,1 \times 10^{-3} \\ (2,13 \times 10^{-3} \text{ } (^*)) ; n_D^{25} = 1,373_0. \end{array}$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{llll} 10^2 \times \omega & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . \\ \text{et} & [\omega]_M = 187,92 \times 0,721_5 \times 10^{-2} = 135 \times 10^{-2}. \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,967_8 & 0,968_9 \\ 0,721 & 0,722 \end{array}$$

b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 : BF_3 p. 100. Tr. : 52,5 ; 52,6 ; 52,8. — Moyenne : 52,6. — Calc. : 53,0.

Constantes physiques :

$$\begin{array}{l} E_b = 620-630 \text{ } 12 \text{ mm} (620 \text{ } 11 \text{ mm } (^*)) ; F = 370-380 \text{ } 370_5 \text{ } 230 \text{ } 240^{(**)} ; \\ a_4^t = 1,472_6^{38} ; 1,496_0^{20} \text{ } (^*) ; 1,4958^{20} \text{ } (^*) ; x^{40} = 2,4 \times 10^{-3} \\ (2,4 \times 10^{-3} \text{ } (^*)). \end{array}$$

(*) Cf. (25), (22), (23).

(**) Cf. (23), (24).

(***) Liquide en surfusion.

(1) H. MEERWEIN et W. PANNWITZ, *J. prakt. Chem.*, 1934, **141**, 123.(2) D. J. SOWA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 654.(3) H. MEERWEIN et D. VOSSEN, *J. prakt. Chem.*, 1934, **141**, 149.

Effet Faraday (mesures effectuées à 38°) :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . & . & 0,814_6 & 0,813_7 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & 0,553_2 & 0,552_6 \\ \text{et} & [\omega]_M = 127,87 \times 0,553 \times 10^{-2} = 70,7 \times 10^{-2}. \end{array}$$

III. Le trifluorure de bore et l'acide propionique. — *a)* $2\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 31,5 ; 31,0 ; 31,3. — Moyenne : 31,2. — Calc. : 31,4.

Constantes physiques :

$$E_b = 59^0-60^0/13 \text{ mm} [60^0/12 \text{ mm}^{(91)}]; d_4^{20} = 1,228_1 [1,2283^{(91)}].$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . & . & 1,0234 & 1,023_8 & 1,022_7 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & 0,833 & 0,834 & 0,833 \\ \text{et} & [\omega]_M = 215,98 \times 0,833 \times 10^{-2} = 180 \times 10^{-2}. \end{array}$$

b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3$. — Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 48,1 ; 47,6 ; 48,2. — Moyenne : 47,9. — Calc. : 47,8.

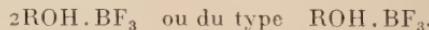
Constantes physiques :

$$F = 27^05-28^05 [28^0-29^0^{(91)}]; d_4^{35} = 1,346_3.$$

Effet Faraday (mesures effectuées à 35°) :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & . & . & 0,900_3 & 0,901_5 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & 0,668 & 0,670 \\ \text{et} & [\omega]_M = 141,90 \times 0,669 \times 10^{-2} = 95 \times 10^{-2}. \end{array}$$

E. Le trifluorure de bore et les alcools. — Gasselin le premier (⁷⁶) (⁹⁵) (⁹⁶) a étudié l'action de BF_3 sur les alcools méthylique et éthylique. Par la suite Bowlus et Nieuwland (³⁵) et Meerwein (⁹⁷) ont montré que les alcools absorbent BF_3 et que cette réaction se traduit par la formation de composés d'addition du type :



I. Le trifluorure de bore et l'alcool méthylique. — *a)* $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$. — Ce composé est obtenu en faisant absorber une molécule de BF_3 par

(⁷⁵) V. GASSELIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1892 [3], 7, 17.

(⁹⁶) V. GASSELIN, *Bull. Soc. Chim.* 1893 [3], 9, 401.

(⁹⁷) H. MEERWEIN, *Ber.*, 1932, **66** B, 411.

deux molécules d'alcool maintenu à 0°. L'échantillon obtenu par distillation fractionnée présentait les caractéristiques suivantes :

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 51,9 ; 51,5 ; 51,7. — Moyenne : 51,7. — Calc. : 51,4.

Constantes physiques :

$$\begin{aligned} E_b &= 62^{\circ}\text{-}63^{\circ}/5 \text{ mm } (58^{\circ}\text{-}59^{\circ}/4 \text{ mm } (^*)) ; F = -58^{\circ} \pm 1^{\circ} (-58^{\circ} (^*)) ; \\ d_4^{20} &= 1,249_9 (1,3115\text{-}1,2120 (^*)) ; x^{20} = 2,7 \times 10^{-2} (2,75 \times 10^{-2} (^*)) ; \\ n_D^{20} &= 1,311_2. \end{aligned}$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{llll} 10^2 \times \omega & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,739_8 & 0,741_1 & 0,739_3 \\ 0,592 & 0,593 & 0,592 \end{array}$$

et $[\omega]_M = 131,88 \times 0,592 \times 10^{-2} = 78 \times 10^{-2}$.

b) $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$. — Cette combinaison est obtenue en saturant de BF_3 la combinaison 1 : 2 maintenue à -20° . Nous l'avons purifiée par congélation fractionnée :

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 68,4 ; 68,1 ; 68,4. — Moyenne : 68,3. — Calc. : 67,9.

Constantes physiques :

$$\begin{aligned} F &= -19^{\circ} \pm 1^{\circ} (-18^{\circ}6 ; -19^{\circ}4 (^*)) ; d_4^{20} = 1,407_2 (1,408_1 (^*)) ; \\ x^{20} &= 1,1 \times 10^{-2} (1,13 \times 10^{-2} (^*)). \end{aligned}$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{llll} 10^2 \times \omega & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . \end{array} \quad \begin{array}{lll} 0,681_9 & 0,680_8 & \\ 0,485 & 0,484 & \end{array}$$

et $[\omega]_M = 99,86 \times 0,485 \times 10^{-2} = 48,5 \times 10^{-2}$.

H. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{BF}_3$. — Ce composé a été préparé et purifié suivant une méthode analogue à celle utilisée dans le cas de $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$.

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 42,4 ; 42,6 ; 42,7. — Moyenne : 42,6. — Calc. : 42,4.

Constantes physiques :

$$\begin{aligned} E_b &= 65^{\circ}\text{-}66^{\circ}/16 \text{ mm } (60^{\circ}/4 \text{ mm}, 51^{\circ}\text{-}55 \text{ mm } (^*)) ; d_4^{20} = 1,162_4 \\ (1,1638 (^*)) ; x^{25} &= 1,1 \times 10^{-2} (1,06 \times 10^{-2} (^*)). \end{aligned}$$

* Cf. [**].

(**) N. N. GREENWOOD, *Quart. Rev.*, 1954, 8, no 1.

(***) F. KUHLMANN, *Liebig's Ann.*, 1840, 33, 97.

Effet Faraday :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & 0,940_7 \\ 10^2 \times [\omega] & . & 0,809 \\ \text{et} & [\omega]_M = 159,92 \times 0,809 \times 10^{-2} = 134,5 \times 10^{-2}. & 0,940_1 \\ & & 0,809 \end{array}$$

Il nous a été impossible d'isoler le composé équimoléculaire. Même en opérant à basse température (-60° à -70°) nous avons recueilli un liquide jaune, trouble, présentant des gouttes huileuses. Soumis à la distillation, il nous a donné, entre autres produits $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$, $2H_2O \cdot HF_3$, $2C_2H_5OH \cdot BF_3$. Ces remarques nous expliquent les résultats de Kuhlmann (⁹⁹) et rejoignent les observations de Greenwood et Martin (⁸⁹) au sujet de $CH_3OH \cdot BF_3$. Ces deux auteurs ont noté que la distillation de $CH_3OH \cdot BF_3$ conduit à un mélange de CH_3OBF_2 , $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ et $2CH_3OH \cdot BF_3$.

III. $2n-C_4H_9OH \cdot BF_3$. — Comme dans le cas de l'alcool éthylique, nous avons pu préparer le composé 1 : 2 mais non le composé 1 : 1.

Teneur en BF_3 :

BF_3 p. 100. Tr. : 31,7 ; 31,6 ; 31,4. — Moyenne : 31,5. — Calc. : 31,4.

Constantes physiques :

$Eb = 72^\circ-74^\circ/6$ mm (86°/8 mm ; 65°-70°/3 mm (*)) ; $d_4^{20} = 1,045_0$ (1,0442 (')).

Effet Faraday :

$$\begin{array}{lll} 10^2 \times \omega & . & 1,053_7 \\ 10^2 \times [\omega] & . & 1,008 \\ \text{et} & [\omega]_M = 216,06 \times 1,008 \times 10^{-2} = 218 \times 10^{-2}. & 1,055_0 \\ & & 1,007 \end{array}$$

CHAPITRE II**Examen des résultats.**

Les tableaux V et VI rassemblent les résultats obtenus au cours de l'étude magnétooptique des combinaisons formées par les trihalogénures de bore avec des molécules oxygénées.

La possibilité d'obtenir deux types de composés chaque fois que

(*) Cf. (⁹⁷) et (¹⁰⁰).

(¹⁰⁰) M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1955, 789.

l'atome d'oxygène appartient à un groupement OH et le comportement singulier de ces composés, nous a amenés à envisager séparément les combinaisons du trifluorure de bore avec les acides et les alcools. Les deux tableaux ont une présentation analogue à celle du tableau III.

TABLEAU V

	Masse moléculaire	$10^2 \times [\omega]_M$ (mn)	$10^2 \times [\omega]_M$ (mn)		(a)-(b)
			Mesuré (a)	Calculé (b)	
BF ₃			121		
(CH ₃) ₂ O	46,07	66,0			
(CH ₃) ₂ O.BF ₃	113,89	0,614	70	187	- 117
(C ₂ H ₅) ₂ O	74,10		118,1		
(C ₂ H ₅) ₂ O.BF ₃	142,92	0,820	116	239	- 123
(n-C ₃ H ₇) ₂ O	102,17		166,4		
(n-C ₃ H ₇) ₂ O.BF ₃	169,99	0,980	167	287	- 120
(n-C ₄ H ₉) ₂ O	130,23		216,6		
(n-C ₄ H ₉) ₂ O.BF ₃	198,05	1,086	215	337	- 122
(CH ₃) ₂ CO	58,08	85,6			
(CH ₃) ₂ CO.BF ₃	125,90	0,753	95	207	- 112
(C ₃ H ₇) ₂ CO	114,80		181,5		
(C ₃ H ₇) ₂ CO.BF ₃	182,62	1,042	190	302	- 112
(CH ₃)C ₆ H ₅ CO	120,14		311,1		
(CH ₃)(C ₆ H ₅)CO.BF ₃	187,96	1,712	322	432	- 110
HCO ₂ C ₂ H ₅	74,08	87,5			
HCO ₂ C ₂ H ₅ .BF ₃	141,90	0,663	94	209	- 115
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88,10		110,0		
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ .BF ₃	155,92	0,749	117	231	- 114
CH ₃ CO ₂ (n-C ₄ H ₉)	116,16		159,2		
CH ₃ CO ₂ (n-C ₄ H ₉).BF ₃	183,98	0,897	165	280	- 115
C ₂ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	102,13		133,7		
C ₂ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅ .BF ₃	169,95	0,830	141	255	- 114
BCl ₃			147		
(C ₂ H ₅) ₂ O	74,10		118,1		
(C ₂ H ₅) ₂ O.BCl ₃	245,29	1,05	257	265	- 8

Nous continuons, en particulier, à comparer la valeur expérimentale de la rotation magnétique moléculaire du composé à la somme des rotations magnétiques moléculaires des composants. Comme dans le cas de la liaison N → B nous pouvons penser que l'écart entre ces deux

valeurs traduit du point de vue de l'effet Faraday l'ensemble des bouleversements subis par les deux édifices moléculaires en s'unissant pour former le composé envisagé et en particulier la formation d'une liaison « semi-polaire » O → B dans le cas des combinaisons équimoléculaires. Si nous possédons beaucoup moins de renseignements sur les modifi-

TABLEAU VI

BF ₃	Masse moléculaire	$10^2 \times [\omega] \text{ (mn)}$	$10^2 \times [\omega]_M \text{ (mn)}$		$(a)-(b)$
			Mesuré (a)	Calculé (b)	
			121		
CH ₃ OH . . .	32,03		40, ₃		
CH ₃ OH.BF ₃ . . .	99,86	0,484	48	161	- 113
2CH ₃ OH.BF ₃ . . .	131,88	0,592	78	—	—
C ₂ H ₅ OH . . .	46,05		68, ₃		
2C ₂ H ₅ OH.BF ₃ . . .	159,92	0,809	134	—	—
n-C ₄ H ₉ OH . . .	74,12		113, ₁		
2n-C ₄ H ₉ OH.BF ₃ . . .	216,06	1,008	218	—	—
 HCO ₂ H . . .	46,03		40, ₄		
HCO ₂ H.BF ₃ . . .	113,85	0,440	52	161	- 109
2 HCO ₂ H.BF ₃ . . .	159,87	0,580	93	—	—
CH ₃ CO ₂ H . . .	60,05		60, ₂		
CH ₃ CO ₂ H.BF ₃ . . .	127,87	0,553	71	181	- 110
2CH ₃ CO ₂ H.BF ₃ . . .	187,92	0,722	136	—	—
C ₂ H ₅ CO ₂ H . . .	74,08		84, ₁		
C ₂ H ₅ CO ₂ H.BF ₃ . . .	141,90	0,669	95	205	- 110
2C ₂ H ₅ CO ₂ H.BF ₃ . . .	215,98	0,833	180	—	—

cations de structure subies dans le cas des molécules oxygénées que dans le cas des molécules azotées, nous pouvons cependant juger de leur importance en notant que l'utilisation par le bore d'une troisième orbitale *p* venant s'ajouter lors de la formation d'un composé d'addition aux orbitales *sp*² s'accompagne d'une augmentation de la longueur de la liaison B F. Celle-ci passe de la valeur 1,30 ± 0,02 Å dans la molécule libre BF₃ à la valeur 1,41 ± 0,02 Å dans le composé (CH₃)₂O.BF₃ (¹⁰¹)

(¹⁰¹) S. E. BAUER, G. R. FINLAY et A. W. LAUBENGAYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 889.

(¹⁰²) A. W. LAUBENGAYER et G. R. FINLAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 884.

⁽¹⁰²⁾. Ces bouleversements se traduisent d'autre part par l'apparition d'un fort moment dipolaire ⁽⁴⁷⁾ :

$$\begin{aligned} 4,35 \text{ D pour } (\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3, & 5,29 \text{ D pour } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3, \\ 5,98 \text{ D pour } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3 & \end{aligned}$$

alors que BF_3 et BCl_3 sont dépourvus de moment dipolaire et que pour $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ nous notons des valeurs très faibles, respectivement 1,29 D et 1,14 D ⁽⁴⁷⁾.

Nous remarquons, en premier lieu, que la quantité $(a) - (b)$ est négative dans le cas de tous les composés équimoléculaires. Elle conserve une valeur remarquablement constante dans une famille donnée, ce qui nous permet de caractériser chaque type de combinaison par la valeur de cette quantité. L'ensemble de ces « modules de groupe » se trouve rassemblé dans le tableau suivant :

TABLEAU VII

Accepteur	BF_3				BCl_3	
Donneur	R_2O	$\text{RR}'\text{CO}$	$\text{RCO}_2\text{R}'$	RCO_2H	ROH	R_2O
$(a) - (b)$	— 120 ± 3	— 111 ± 1	— 114 ± 1	— 110 ± 1	(— 113)	— 8

Il apparaît en second lieu que l'effet observé est influencé à la fois par la nature de l'halogène lié au bore et par celle des restes organiques unis à l'oxygène.

En ce qui concerne l'influence de la nature des atomes d'halogène, le manque de stabilité du seul composé envisagé avec BCl_3 ne nous permet pas de conclure de façon entièrement satisfaisante mais l'importance même des valeurs observées [— 123 pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ et — 8 pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2 \cdot \text{BCl}_3$] nous indique que, conformément à l'ordre des électronégativités, le trifluorure l'emporte très nettement sur le trichlorure.

En ce qui concerne les restes organiques liés à l'oxygène, nous comparerons des couples de composés ne différant que par la substitution d'un radical alcoyle à un atome d'hydrogène. Nous mettons ainsi en évidence une diminution de l'effet observé du point de vue magnétooptique :

$$(a) - (b) = - 120 (\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3) \quad \text{et} \quad - 113 (\text{ROH} \cdot \text{BF}_3)$$

ou encore : $- 114 (\text{RCO}_2\text{R}' \cdot \text{BF}_3)$ et $- 110 (\text{RCO}_2\text{H} \cdot \text{BF}_3)$.

Sugden et Price (¹⁰³) ont déterminé le potentiel d'ionisation des électrons non appariés de l'oxygène dans les molécules HCHO et CH₃CHO, soit respectivement 10,8 V et 10,2 V : le groupement méthyle plus électronégatif que l'hydrogène assure au doublet libre de l'oxygène une mobilité accrue. Nous pouvons penser qu'il en est de même dans les cas que nous avons envisagés et qu'ainsi l'effet de structure particulier que nous observons varie conformément au degré de disponibilité des électrons libres du donneur. Cet effet inductif est analogue à celui qu'on observe dans la série des acides chloracétiques.

Nous noterons toutefois que la quantité (a) — (b) ne varie pas quand on change la nature du radical alcoyle alors que la réaction de décomposition R₂O.BF₃ → R₂O + BF₃ s'accompagne d'un effet thermique ΔH variable suivant la nature de R (¹⁰⁴) :

$$13,3 \text{ kcal/mole pour } R = \text{CH}_3; 10,9 \text{ pour } \text{C}_2\text{H}_5; 14,2 \text{ pour } i\text{-C}_3\text{H}_7.$$

Nous avons déjà signalé que l'électronégativité des divers groupements alcoyles varie peu d'un terme à l'autre, ce qui peut expliquer nos propres résultats.

Cas des molécules hydroxylées. — Nous avons constaté que les composés 1 : 1 formés par des molécules hydroxylées font preuve d'un comportement normal du point de vue de l'effet Faraday, la différence (a) — (b) se montrant dans tous les cas fortement négative. Ces combinaisons présentent cependant des valeurs élevées de la conductibilité électrique (*), à savoir :

$$\begin{aligned} & 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ à } 20^\circ \text{ pour } (\text{CH}_3)_2\text{O}. \text{BF}_3; \\ & 1,9 \times 10^{-4} \text{ à } 35^\circ \text{ pour } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5. \text{BF}_3; \\ & 2,4 \times 10^{-3} \text{ à } 40^\circ \text{ pour } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}. \text{BF}_3; 1,1 \times 10^{-2} \text{ à } 20^\circ \text{ pour } \text{CH}_3\text{OH}. \text{BF}_3. \end{aligned}$$

Si nous envisageons après Greenwood et Martin la conductibilité réduite (**) nous pouvons évaluer le degré de dissociation ionique, soit :

$$\begin{aligned} & 0,07 \text{ p. } 100 \text{ pour } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}. \text{BF}_3; 0,09 \text{ p. } 100 \text{ pour } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5. \text{BF}_3; \\ & 5 \text{ p. } 100 \text{ pour } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}. \text{BF}_3; 2 \text{ p. } 100 \text{ pour } \text{CH}_3\text{OH}. \text{BF}_3. \end{aligned}$$

Ces résultats laissent à penser que la structure des composés équimoléculaires RCO₂H.BF₃ ou ROH.BF₃ fait intervenir des formes ioniques H⁺(BF₃OR)⁻ mais en trop faible proportion par rapport à la forme non dissociée ROH.BF₃ pour que l'interprétation des résultats magnéto-optiques ne puisse se faire, comme dans le cas des composés non

(¹⁰³) T. M. SUGDEN et W. C. PRICE, *Trans. Farad. Soc.*, 1948, **44**, 116.

(¹⁰⁴) H. C. BROWN et R. H. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2557.

(*) D'après les mesures de Greenwood et Martin (cf. réf. (**)) et nos propres déterminations.

(**) Cf. réf. (**).

hydroxylés, en envisageant la présence d'une liaison « semi-polaire ».

L'acidité des combinaisons ROH.BF₃ pourrait être due en partie à un phénomène d'induction que nous avons déjà mentionné : l'oxygène en cédant deux électrons voit sa charge positive formelle augmenter ce qui accroît la mobilité du proton.

Dans le cas des composés 1 : 2 nous pouvons tenter de comparer la « valeur mesurée » de la rotation magnétique à une « valeur calculée » égale à la somme des rotations du composé 1 : 1 et de la molécule oxygénée envisagée. Cette façon de procéder appelle les mêmes réserves que celles que nous avons formulées en introduisant la « valeur calculée » de la rotation magnétique dans le cas des composés 1 : 1 mais elle nous permet d'apprécier la contribution apparente de la deuxième molécule organique ou plus exactement la répercussion magnétooptique de la formation du composé 1 : 2 à partir du composé 1 : 1. Nous obtenons ainsi pour ces composés 2ROH.BF₃, les valeurs suivantes :

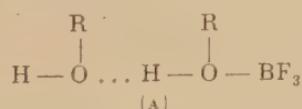
TABLEAU VIII

R =	HCO	CH ₃ CO	C ₂ H ₅ CO	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
10 ² × [ω] _M mesuré (c)	93	136	180	78	134	218
calculé (d)	93	131	179	89	—	—
(c)-(d)	○	+ 5	+ 1	- 11	—	—

Les valeurs de la quantité (c)-(d) se montrent complètement différentes des valeurs obtenus pour la quantité (a)-(b) et même, dans le cas des acides de signe différent. En d'autres termes la fixation de la deuxième molécule hydroxylée ne présente pas la même caractéristique magnétooptique que celle que nous avons observée lors de la formation des composés 1 : 1.

L'édition du composé 1 : 2 à partir du composé 1 : 1 peut se faire suivant deux mécanismes :

1) addition de la deuxième molécule ROH au composé ROH.BF₃ à l'aide d'une liaison hydrogène⁽⁹²⁾ :



2) Le composé équimoléculaire par suite de l'affaiblissement de la liaison O-H s'ionise partiellement suivant (B) et la deuxième molécule ROH forme avec le proton un ion oxonium (C)⁽¹⁰⁵⁾.

⁽¹⁰⁵⁾ Y. M. PAUSHKIN, Zhur. Priklad. Khim., 1948, 21, 1199.



Cette deuxième hypothèse nous permet de rendre compte des valeurs observées pour la conductibilité électrique des composés 1 : 1 et des composés 1 : 2 :

(2,7.10⁻² à 20° pour 2CH₃OH.BF₃
et 2,2.10⁻³ à 25° pour 2CH₃CO₂H.BF₃).

Mais le degré de dissociation ionique évalué à partir de la « conductibilité réduite » serait égal à 7 p. 100 dans le cas de $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$. Il semble donc qu'ici encore l'importance des formes ioniques reste faible.

Par ailleurs, l'existence des formes (b) et (c) ne peut expliquer tout à la fois l'identité de comportement magnétooptique entre les composés ROH.BF₃ et les composés équimoléculaires non hydroxylés et la différence de comportement entre les composés ROH.BF₃ et 2ROH.BF₃. Aussi pensons-nous que la majorité des molécules ne sont pas dissociées sous la forme (c) mais qu'elles doivent être des solvates du type (a).

三

En résumé l'identité de comportement de tous les composés équimoléculaires vis-à-vis de l'effet Faraday nous permet de croire à une identité de structure pour toutes ces combinaisons, c'est-à-dire à l'existence d'une liaison « donneur-accepteur » entre l'oxygène et le bore. L'addition de la deuxième molécule organique dans le cas des composés 1 : 2 ferait au contraire intervenir une liaison hydrogène.

L'effet observé dans le cas des combinaisons équimoléculaires varie suivant la nature des groupements ou atomes voisins de l'oxygène et du bore mais conformément au jeu des électronégativités.

四

Nous terminerons cette étude des composés formés par les halogénures de bore avec des molécules oxygénées en rassemblant les résultats obtenus dans le domaine des susceptibilités magnétiques. L'interprétation de ces résultats est rendue difficile d'une part par leur petit nombre, d'autre part par l'ignorance de la contribution du trifluorure de bore.

Nous indiquerons à côté de la valeur de la susceptibilité du composé

étudié celle de la molécule oxygénée calculée d'après la systématique de Pascal, Pacault et Hoareau (69).

	$10^6 \chi_M$	
molécule organique	—	composé avec BF_3
$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	— 32	— 59
$\text{O}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	— 78	— 107
$\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	— 38	— 72
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	— 73	— 104

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA LIAISON $S \rightarrow B$

Le nombre des composés d'addition formés par les halogénures de bore avec des molécules soufrées est actuellement restreint. Axe (106) signale la possibilité pour les sulfures organiques et les thiols d'absorber BF_3 en quantité équimoléculaire à des températures comprises entre 4° et 38° mais sans donner de précision sur les propriétés des produits obtenus. En réalité, les seules combinaisons vraiment connues appartiennent au type $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$ (107). Ce fait est assez surprenant si nous nous rappelons que généralement les composés formés par BCl_3 sont beaucoup moins nombreux sinon même moins stables que les composés de BF_3 . Pour notre part, nous avons étudié l'action de BF_3 sur $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ainsi que sur $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ et l'action de BCl_3 sur $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ et $(n\text{-C}_2\text{H}_9)_2\text{S}$. Nous avons pu isoler les composés $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$ et examiner leur comportement magnétooptique.

CHAPITRE PREMIER

Étude expérimentale.

A. **Le trifluorure de bore et les sulfures.** — Le sulfure de méthyle maintenu à -50° et le sulfure d'éthyle à -20° absorbent le trifluorure de bore en quantités équimoléculaires. A la fin de l'opération, le mélange

(106) W. N. Axe, U. S. Pat., 2 378 968, 26 juin 1946.

(107) M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1953, 2784.

est ramené à la température ambiante. Dans les deux cas on obtient un liquide incolore, huileux, fumant à l'air et qui se colore assez rapidement en jaune.

I. $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$. — Le produit brut a été soumis à une distillation fractionnée sous pression réduite. Malgré une décomposition marquée, nous avons recueilli un échantillon ($E_b = 20^\circ/165 \text{ mm}$ (*), $d_4^{20} = 1,255_6$) correspondant à un rendement de 30 p. 100 et dont la teneur en BF_3 est satisfaisante :

BF_3 p. 100. Tr. : 52,3 ; 52,5 ; 52,3. — Moyenne : 52,4. — Calc. : 52,2.

Effet Faraday :

$$\begin{array}{ccccccc} 10^2 \times \omega & . & . & . & 1,251 & 1,252 & 1,253 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & 0,996 & 0,997 & 0,998 \\ \text{et} & & & & [\omega]_M = 129,95 \times 0,997 \times 10^{-2} & = 129 \times 10^{-2}. & \end{array}$$

II. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$. — La décomposition du produit sous l'action de la chaleur et du vide s'est avérée trop importante pour que nous puissions purifier celui-ci par distillation. Nous avons donc effectué plusieurs préparations à partir d'échantillons de sulfure purifiés avec le plus grand soin ($E_b = 90^\circ-91^\circ/745 \text{ mm}$, $d_4^{20} = 0,836_7$).

Densités des échantillons étudiés :

$d_4^{20} = 1,127_7$ (I); 1,123₂ (II); 1,128₅ (III).

Teneur en BF_3 :

(I), BF_3 p. 100. Tr. : 42,3 ; 42,3 ; 42,5. — Moyenne : 42,4.

(II), BF_3 p. 100. Tr. : 42,2 ; 42,2 ; 42,5. — Moyenne : 42,3.

(III), BF_3 p. 100. Tr. : 42,5 ; 42,8 ; 42,6. — Moyenne : 42,6. — Calc. : 42,8.

Effet Faraday :

$$\begin{array}{ccccc} & (I) & & (II) & \\ 10^2 \times \omega & . & . & . & . \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & . \\ & 1,337-1,336 & & 1,329-1,325 & \\ & 1,182-1,185 & & 1,183-1,179 & \\ & & & & 1,192-1,189 \end{array}$$

Nous avons adopté la valeur moyenne $10^2 \times [\omega] = 1,18_5$ et pour la rotation moléculaire :

$$10^2 \times [\omega]_M = 158 \times 1,18_5 = 187.$$

B. Le trifluorure de bore et le propane thiol. — Nous avons essayé d'obtenir un composé d'addition entre BF_3 et le propane thiol en faisant barboter le trifluorure dans le thiol maintenu à -40° ; l'absorption

(*) W. A. G. Graham et F. A. G. Stone (108) indiquent que la tension de vapeur à 20° est de 163,1 mm.

(108) W. A. G. GRAHAM et F. A. G. STONE, *Chem. and Ind.*, 1956, 46, 319.

est très forte, mais elle diminue et devient très faible quand la température s'élève. En fin de réaction, il se produit un dégagement gazeux au sein de la masse réactionnelle. Si on essaie de ramener l'ensemble à la température ambiante, ce dégagement va en s'intensifiant. Parmi les constituants nous avons pu mettre en évidence de l'hydrogène sulfuré et du trifluorure de bore. L'expérience ayant été réalisée en atmosphère parfaitement sèche, il semble que la décomposition observée soit entièrement due au manque de stabilité du composé. Ceci nous a amenés à abandonner ces essais.

C. Le trichlorure de bore et les sulfures organiques. — Les composés d'addition de BCl_3 avec les sulfures d'éthyle et de butyle normal ont pu être préparés suivant la méthode indiquée par Phillips (47) par action d'un excès de BCl_3 sur une solution du sulfure correspondant dans l'éther de pétrole. Après évaporation de l'excès de BCl_3 et du solvant, le produit est distillé sous vide. Les deux combinaisons sont des liquides incolores, fumant à l'air, miscibles au benzène et à l'éther de pétrole et violemment hydrolysés par l'eau.

I. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$. — Constantes physiques :

$$d_4^{20} = 1,300_1; \text{ Eb} = 95^\circ/3 \text{ à } 4 \text{ mm } (90^\circ/1-2 \text{ mm }^{47}).$$

Teneur en chlore :

$$\text{Cl p. 100. Tr. : } 51,4; 51,5; 51,2. \quad \text{— Moyenne : } 51,4. \quad \text{— Calc. : } 51,3.$$

Teneur en bore :

$$\text{B p. 100. Tr. : } 5,1; 5,2; 5,0. \quad \text{— Moyenne : } 5,2. \quad \text{— Calc. : } 5,2.$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{rcccl} 10^2 \times \omega & . & . & . & 2,082 & 2,077 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & 1,601 & 1,599 \\ \text{et} & & & & [\omega]_M = 207,37 \times 1,60_0 \times 10^{-2} = 332 \times 10^{-2}. & \end{array}$$

II. $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$. — Constantes physiques :

$$\text{Eb} = 95^\circ/1 \text{ mm } (83^\circ/0,5 \text{ mm dans la référence }^{(107)}); n_D^{20} = 1,495_0.$$

Teneur en chlore :

$$\text{Cl p. 100. Tr. : } 40,1; 40,0; 40,4. \quad \text{— Moyenne : } 40,2. \quad \text{— Calc. } 40,4.$$

Teneur en bore :

$$\text{B p. 100. Tr. : } 4,1; 4,2; 4,3. \quad \text{— Moyenne : } 4,2. \quad \text{— Calc. : } 4,1.$$

Effet Faraday :

$$\begin{array}{rcccl} 10^2 \times \omega & . & . & . & 1,864 & 1,861 \\ 10^2 \times [\omega] & . & . & . & 1,632 & 1,629 \\ \text{et} & & & & [\omega]_M = 263,47 \times 1,63_1 \times 10^{-2} = 430 \times 10^{-2}. & \end{array}$$

Les résultats obtenus au cours de l'étude magnétooptique des composés présentant une liaison S → B peuvent être groupés en un tableau d'ensemble (tableau IX) où nous retrouvons les grandeurs précédemment définies (cf. tableaux III, VI, VII).

TABLEAU IX

	Masse moléculaire	$10^2 \times [\omega]_{\text{M}}$ (mn)	$10^2 \times [\omega]_{\text{M}}$ (mn)		$(a)-(b)$
			Mesuré (a)	Calculé (b)	
BF ₃			121		
(CH ₃) ₂ S	62,13		135,8		
(CH ₃) ₂ S. BF ₃	129,95	0,997	129	257	— 128
(C ₂ H ₅) ₂ S	90,18		193,3		
(C ₂ H ₅) ₂ S. BF ₃	158,00	1,185	187	314	— 127
BCl ₃			147		
(C ₂ H ₅) ₂ S	90,18		193,3		
C ₂ H ₅) ₂ S. BCl ₃	207,37	1,600	332	340	— 8
(n-C ₄ H ₉) ₂ S	146,28		291,7		
(n-C ₄ H ₉) ₂ S. BCl ₃	263,47	1,631	430	439	— 9

CHAPITRE II

Examen des résultats.

La quantité $(a)-(b)$, différence entre la « valeur mesurée » et la « valeur calculée » de la rotation magnétique moléculaire, se montre ici encore négative. Nous pouvons penser que cet effet particulier est la manifestation magnétooptique des bouleversements subis par les deux édifices moléculaires lors de la formation d'une liaison « semi-polaire » S → B. Cette hypothèse est analogue à celles que nous avons formulées dans le cas des liaisons N → B et O → B. En effet, quoique nous possédions très peu de renseignements sur ces perturbations, nous pouvons

présumer qu'elles sont du même ordre dans le cas de $S \rightarrow B$ que dans le cas de $N \rightarrow B$ et de $O \rightarrow B$: utilisation par le bore d'une quatrième orbitale avec passage pour la molécule BX_3 de la structure plane à la structure tétraédrique et déplacement de charges important dans le nouvel édifice. Ce dernier phénomène se produit d'ailleurs par l'apparition d'un moment dipolaire élevé, 4,99 D dans le cas de $(CH_3)_2S \cdot BCi_3$.

L'effet magnétooptique apparaît beaucoup plus marqué dans le cas des combinaisons $R_2S \cdot BF_3$ (— 127) que dans le cas des combinaisons $R_2S \cdot BCi_3$ (— 8), conformément à l'exaltation du caractère d'accepteur du bore dans la molécule BF_3 par rapport à BCi_3 par suite de la différence d'électronégativité existant entre les atomes de fluor et de chlore. Nous ne pouvons juger quantitativement de l'évolution du comportement magnétooptique des combinaisons suivant la nature des groupements voisins de l'atome donneur mais il est remarquable de constater que la charge négative induite sur l'atome de soufre est plus faible dans le cas d'un thiol que dans le cas d'un sulfure (remplacement d'un alcoyle par un atome d'hydrogène) et que nous n'avons pu isoler aucun composé du type $RHS \cdot BX_3$.

Par ailleurs, les combinaisons $R_2S \cdot BX_3$ ($X = Cl$ ou F) se diffèrent très peu des composés $R_2O \cdot BX_3$. Ces deux types de composés se distinguent au contraire très nettement des combinaisons $R_3N \cdot BX_3$.

$$R_3N \cdot BX_3 \left\{ \begin{array}{l} -175 \text{ (} X = F \text{)} \\ -48 \text{ (} X = Cl \text{)} \end{array} \right. ; R_2O \cdot BX_3 \left\{ \begin{array}{l} -120 \text{ (} X = F \text{)} \\ -8 \text{ (} X = Cl \text{)} \end{array} \right. ; R_2S \cdot BX_3 \left\{ \begin{array}{l} -127 \text{ (} X = F \text{)} \\ -9 \text{ (} X = Cl \text{)} \end{array} \right.$$

Cette comparaison peut être poursuivie à travers les résultats fournis par des techniques différentes.

Si nous envisageons tout d'abord les données thermodynamiques, nous constatons que les combinaisons azotées sont les plus stables. $C_5H_5N \cdot BF_3$ n'est dissocié qu'à 11 p. 100 à 300° alors que les composés oxygénés et soufrés sont dissociés à plus de 50 p. 100 dès 50° comme le montrent les résultats suivants obtenus par étude (*) de l'équilibre :



(ΔH et α étant respectivement la variation d'enthalpie exprimée en kcal/mole et le coefficient de dissociation caractérisant cet équilibre).

Donneur	$(CH_3)_2O$	$(C_2H_5)_2O$	$(i-C_3H_7)_2O$	$(CH_3)_2S$
$-\Delta H$	13,3	10,9	14,2	—
α^{10}	0,5757°	0,8350°	0,8250°	0,0950°

Il apparaît que les stabilités thermiques des composés oxygénés et des composés soufrés sont très voisines, avec cependant un léger avan-

(*) Cf. réf. (82) et (108).

tage aux premiers (108) alors que du point de vue magnétooptique, nous enregistrons un effet supérieur quand le rôle de donneur est joué par le soufre.

D'autre part, l'examen des résultats obtenus par Phillips, Hunter et Sutton au cours de l'étude des moments dipolaires de ces combinaisons (47) nous conduit à la remarque suivante : les liaisons N.B, O.B et S.B se caractérisent toutes par une forte valeur du moment dipolaire mais il est difficile d'établir une distinction entre les trois familles de composés correspondants.

$$\begin{array}{l} \text{>N.BX}_3 \left\{ \begin{array}{l} 5,50 \text{ D (X=Cl)} \\ 5,02 \text{ D (X=F)} \end{array} \right. ; \quad \text{>O.BX}_3 \left\{ \begin{array}{l} 5,29 \text{ D (X=Cl)} \\ 4,58 \text{ D (X=F)} \end{array} \right. ; \quad \text{>S.BX}_3 \left\{ \begin{array}{l} 4,99 \text{ D (X=Cl)} \\ \text{---} \end{array} \right. \end{array}$$

Nous sommes cependant tentés de penser que l'effet magnétooptique que nous observons est d'autant plus marqué que la différence d'électronégativité entre le bore et l'atome donneur est plus accentuée. Cela n'est pas évident si l'on compare directement des composés tels que $\text{R}_3\text{N.BF}_3$, $\text{R}_2\text{O.BF}_3$ et $\text{R}_2\text{S.BF}_3$: l'effet magnétooptique est en effet plus important dans le cas de l'azote que dans le cas de l'oxygène et du soufre (pour lesquels les valeurs obtenues sont comparables) tandis que d'après leurs électronégativités ces trois atomes devraient se classer dans l'ordre :

$$\text{S (2,5)}, \quad \text{N (3,0)}, \quad \text{O (3,5)}.$$

Mais si l'on se réfère non plus aux électronégativités des atomes isolés mais à celles des atomes combinés et plus précisément aux potentiels d'ionisation électronique (*) qui leur sont directement liés, le classement devient plus normal. Ces potentiels ont en effet les valeurs suivantes :

N : 10,6 V dans NH_3 ; 9,8 à 9,4 V dans la série des méthylamines.

O : 12,6 V dans OH_2 ; 13,9 V dans O_2C ; 10,2 à 10,8 V dans divers composés organiques.

S : 10,4 V dans S_2C . 10,5 dans SH_2 .

Ces résultats tendraient bien à prouver que l'azote est des trois atomes celui qui se sépare le plus aisément de ses électrons, l'oxygène et le soufre se plaçant sensiblement sur un même plan. En d'autres termes, l'azote serait un meilleur donneur que l'oxygène et le soufre ; or, c'est bien pour les molécules azotées que nous observons les effets les plus marqués en magnétooptique.

(*) Potentiel d'ionisation correspondant à l'arrachement de l'un des électrons du doublet libre des atomes N, O, S.

CINQUIÈME PARTIE

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

I. Propriétés magnétooptiques de BF_3 et de BCl_3 . — Le fluorure de bore a été examiné en solution dans quatre solvants, le chlorure à l'état liquide (à 0°) avec les résultats suivants : ($\lambda = 0,5780\mu$).

TABLEAU I

	$10^2 \times [\omega]$	$10^2 \times [\omega]_M$
BF_3	$1,78 \pm 0,02$	121 ± 2
BCl_3	$1,255 \pm 0,003$	$147,0 \pm 0,5$

II. Propriétés magnétooptiques des combinaisons d'addition de BF_3 et BCl_3 avec les molécules azotées, oxygénées et soufrées. — Nous avons préparé près de quarante de ces composés et étudié leurs propriétés magnétooptiques pour rechercher si la présence dans leur molécule d'une liaison « semi-polaire » se traduit d'une façon particulière à cet égard.

Toutes les combinaisons *équimoléculaires* que nous avons examinées ont un comportement particulier en ce sens que leur rotation magnétique moléculaire est inférieure à la somme des rotations moléculaires de leurs composants. La différence $\Delta[\omega]_M$ ainsi mise en évidence restant sensiblement constante à l'intérieur d'une même famille de composés nous pouvons résumer nos résultats sous la forme du tableau II.

III. Interprétation des résultats. — 1° L'examen de ce tableau conduit à formuler les remarques suivantes :

a) La différence $\Delta[\omega]_M$ que l'on peut considérer comme l'incrément négatif de la liaison dans laquelle l'atome de bore joue le rôle d'accepteur est généralement très élevée.

b) Les résultats se montrent très différents suivant la nature de l'halogénure de bore (BF_3 ou BCl_3) qui est associé à une même molécule organique. L'effet observé pour les composés formés par BF_3 l'emporte

toujours sur celui correspondant aux composés analogues formés par BF_3 et ceci de façon très marquée.

TABLEAU II

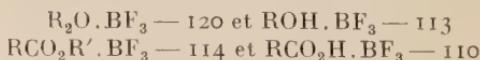
Accepteur Donneur	BF_3	BCl_3
Liaison N \rightarrow B		
H_3N	— 116	
H_2RN	— 120	
HR_2N	— 136	
R_3N	— 174	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	— 135	— 48
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	— 105	— 20
Liaison O \rightarrow B		
ROH	— 113	
$\text{RR}'\text{O}$	— 120	(— 8)
RCO_2H	— 110	
$\text{RCO}_2\text{R}'$	— 114	
$\text{RR}'\text{CO}$	— 122	
Liaison S \rightarrow B		
R_2S	— 127	— 9

c) La nature de l'atome donneur (N, O, S) est ensuite le facteur le plus important. Ceci apparaît nettement si on rapproche les résultats obtenus pour des composés dont la structure est par ailleurs comparable :

$$\text{R}_3\text{N}. \text{BX}_3 \left\{ \begin{array}{l} -175 (\text{X}=\text{F}) \\ -48 (\text{X}=\text{Cl}) \end{array} \right.; \text{R}_2\text{O}. \text{BX}_3 \left\{ \begin{array}{l} -120 (\text{X}=\text{F}) \\ -8 (\text{X}=\text{Cl}) \end{array} \right.; \text{R}_2\text{S}. \text{BX}_3 \left\{ \begin{array}{l} -127 (\text{X}=\text{F}) \\ -9 (\text{X}=\text{Cl}) \end{array} \right.$$

Si le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre n'affecte que très peu la propriété étudiée, nous devons au contraire constater que l'azote se différencie très nettement à cet égard.

d) La substitution d'un groupement alcoyle par un hydrogène au voisinage du donneur exerce une influence modératrice très nette. Ceci est particulièrement apparent dans la série des composés du type amine- BF_3 mais se retrouve aussi dans les cas des dérivés oxygénés :



(Remarquons qu'il est impossible d'obtenir une combinaison $\text{RHS}. \text{BF}_3$ alors que les composés $\text{R}_2\text{S}. \text{BF}_3$ peuvent être isolés).

2^o A la lumière de ces remarques nous pouvons avancer pour interpréter l'ensemble de nos résultats l'hypothèse selon laquelle les variations de l'incrément de la liaison « semi-polaire » seraient en rapport avec l'importance plus ou moins grande de la charge induite sur le donneur ($-\delta_e$) et sur l'accepteur ($+\delta_e$) par le reste de la molécule.

Cette hypothèse explique la différence de comportement de l'accepteur B dans les molécules BF_3 et BCl_3 ; elle se vérifie bien d'autre part, pour chaque type de liaison considéré isolément ($\text{N} \rightarrow \text{B}$ par exemple). Au contraire, la comparaison de composés tels que $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$, $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ montre que l'effet observé du point de vue magnétooptique est plus important dans le cas de l'azote que dans le cas du soufre et de l'oxygène (pour lesquels nous obtenons des valeurs plus comparables) alors que d'après leurs électronégativités ces trois atomes devraient se classer comme donneurs dans l'ordre suivant : S (2,5), N (3,0), O (3,5).

Mais si l'on se réfère non plus aux électronégativités des atomes isolés mais à celles des atomes combinés et plus précisément aux potentiels d'ionisation électronique (*) qui leur sont directement liés, l'azote se classe nettement avant le soufre qui précède de peu l'oxygène.

3^o La confrontation de nos résultats avec ceux qu'apportent des méthodes expérimentales différentes montre que :

a) du point de vue de la stabilité thermodynamique, alors que les composés soufrés et oxygénés subissent en phase vapeur un degré de dissociation élevé et comparable (6) à 90 p. 100 pour des températures voisines de 50° les combinaisons azotées résistent beaucoup mieux à la dissociation (11 p. 100 à 300° dans le cas de $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$). Toutefois, dans le cas des combinaisons $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ et $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ le classement fondé sur les mesures thermodynamiques s'oppose à celui obtenu à partir des données magnétooptiques ;

b) L'estimation de la polarité des liaisons par mesure des moments dipolaires telle qu'elle a été effectuée par Phillips, Hunter et Sutton, ne permet pas de distinguer aussi nettement que les mesures magnétooptiques l'azote, l'oxygène et le soufre en tant que donneurs :

$$\begin{array}{lll} \text{N} \cdot \text{BCl}_3 : 5,50 \text{ D} & \text{O} \cdot \text{BCl}_3 : 5,29 \text{ D} & \text{S} \cdot \text{BCl}_3 : 4,99 \text{ D} \\ \text{N} \cdot \text{BF}_3 : 5,02 \text{ D} & \text{O} \cdot \text{BF}_3 : 4,58 \text{ D} & \text{S} \cdot \text{BF}_3 : \end{array}$$

4^o Nous noterons enfin que les quelques déterminations de susceptibilité magnétique que nous avons pu réaliser nous autorisent à penser que l'effet magnétooptique négatif observé n'est pas de nature paramagnétique.

(*) Potentiel d'ionisation correspondant à l'arrachement de l'un des électrons du doublet libre des atomes N, O, S.

RECHERCHES SUR LA RÉACTIVITÉ DE QUELQUES DÉRIVÉS THIOLS^(*)

PAR JEAN LARROUQUÈRE

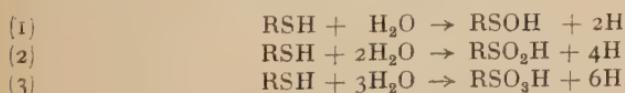
INTRODUCTION

Le groupe thiol donne un grand nombre de réactions plus ou moins spécifiques.

1^o *Coloration du nitroprussiate de sodium en milieu alcalin.* — Cette technique fut utilisée pour la première fois par Gola (1902) pour montrer la présence de groupes SH dans les cellules épidermiques en voie de division. Pendant les vingt années qui ont suivi, presque tous les renseignements concernant la présence des corps sulphydrilés dans la matière vivante ont été fournis par cette méthode d'une grande simplicité, mais présentant de nombreux inconvénients. L'instabilité de la coloration, l'impossibilité d'écrire la réaction, enfin la non-spécificité en milieu alcalin de cette coloration donnée également par de nombreux composés, tels que les aldéhydes et les cétones.

2^o *Réaction avec les oxydants.* — Cayrol et Genevois (1939)⁽¹⁾ ont montré qu'un oxydant aussi peu brutal que le dichlorophénol indo-phénol, employé en grand excès, c'est-à-dire à rH constant, n'oxyde pas la cystéine en cystine, mais en dérivé sulfénique, en milieu voisin de la neutralité, en dérivé sulfinique, en milieu faiblement acide (acétique), en dérivé sulfonique en milieu fortement acide.

L'oxydation se fait aux dépens de l'eau ; il y a libération d'hydrogène réducteur aux dépens de la molécule d'eau :

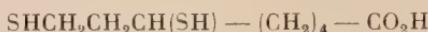


(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux pour obtenir le grade de Docteur ès sciences naturelles et soutenue le 25 novembre 1961 devant la Commission d'examen.

(¹) P. CAYROL et L. GENEVOIS, *Enzymologia*, 1939, 6, fasc. 6.

Seules les molécules RSH non dissociées donnent ces réactions.

Il résulte de ces faits que le soufre est un puissant agent de décomposition de l'eau ; le groupe SH est capable de libérer 2, 4, voire 6H ; il est donc quantitativement très réducteur. Le fait que chez l'animal la taurine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ soit la principale forme d'excrétion de la cystéine donnait la preuve que l'organisme utilise les réactions du type (3). Le fait que dans l'assimilation chlorophyllienne l'acide thiocétique :



soit l'agent principal de la photolyse de l'eau, photolyse qui livre l'hydrogène nécessaire à la réduction du CO_2 montre l'importance des formes d'oxydation du soufre.

Le mémoire de Cayrol et Genevois parut au début de la guerre de 1940 ; le travail fut interrompu par les événements ; le premier des deux auteurs ne devait pas revenir des camps de concentration. Les résultats de ces deux auteurs passèrent inaperçus. L'étude de Cayrol et Genevois portait uniquement sur la cystéine et le glutathion. Elle ne permettait aucune conclusion sur les diverses molécules à fonctions SH.

Il importait de refaire ce travail, en l'étendant dans deux directions :

— Étudier un nombre aussi grand que possible de molécules à fonction thiol, de manière à connaître l'effet des substituants de diverses sortes sur l'aptitude à s'oxyder du soufre.

— Étudier des agents oxydants variés, de manière à mieux connaître les modalités de l'oxydation du soufre.

Dans tous les cas, l'oxydation doit être conduite en milieu homogène, à l'abri de l'oxygène, à des pH aussi variés que possible. L'acide ascorbique, les réductones réagissent dans les mêmes conditions.

3^e Réaction de carboxyméthylation. — Schwartz et Oschmann (2), à Strasbourg, en 1925, montrent que l'iодacétate détermine, à concentration assez élevée (M/200) sur le muscle isolé de grenouille, une contraction, sans formation d'acide lactique.

Lundsgaard (3), à Copenhague, en 1930, montra que l'iодacétate, employé en faible quantité, inhibe la formation d'acide lactique dans le muscle isolé de grenouille, sans empêcher le muscle de se contracter. L'iодacétate inhibe la fermentation alcoolique de la levure aux mêmes concentrations (M/2 000). Cayrol et Genevois (4) (1931) montrent que le bromacétate a les mêmes propriétés ; en aérobiose, la levure peut

(2) SCHWARTZ et OSCHMANN, *C. R. Soc. Biol.*, 1925, **92**, 169.

(3) E. LUNDSGAARD, *Biochem. Z.*, 1930, **217**, 162; **220**, 1.

(4) P. CAYROL et L. GENEVOIS, *C. R. Soc. Biol.*, 1931, **192**, 1494.

croître en présence d'une quantité de bromacétate suffisante pour inhiber toute fermentation. Brisou (5) (1933) montre que la cellule cancéreuse peut de même croître *in vivo*, alors que sa fermentation lactique est inhibée.

Genevois et Nicolaieff (6) (1932) inhibent par le bromacétate la fermentation lactique bactérienne. Genevois et Mandillon (7) (1935) inhibent la toxine diphtérique et la toxine tétanique par le bromacétate en milieu neutre, ce qui donne une manière de dosage chimique de la toxicité d'une solution de toxine.

Entre temps, en Suède, Hellström (8) (1931-1934) avait découvert que bromacétate et iodacétate étaient, en milieu neutre ou alcalin, des agents puissants de carboxyméthylation des fonctions SH :



Rapkine (9) (1933), en France, réétudia cette réaction.

Hagen (10) (1956), qui cherchait des dérivés SH protecteurs contre les radiations ionisantes, fit réagir plus de cinquante corps différents à fonction SH sur l'iodacétate. Les mesures de Hagen sont faites malheureusement dans des conditions défectueuses (milieu insuffisamment tamponné, pH variant d'une façon importante au cours de la mesure), en sorte que ses conclusions sont arbitraires : il admet que les ions mercaptans sont les corps réagissant :



Nous avons vérifié l'hypothèse de Hagen et nous en avons déduit une méthode de détermination des divers groupes mercaptans d'un milieu donné. Cette méthode doit permettre de tenter une étude de la constante de dissociation des divers SH portés par une molécule protéique.

4^o *Réaction avec les dérivés carbonyliques*, découverte simultanément par Ratner et Clarke (11), Cayrol et Genevois en 1937, réétudiée par ces derniers en 1939.

Si la cystéine donne une thiazolidine cyclique, d'autres dérivés se forment avec d'autres corps à fonction SH, du type des dérivés méthylolés.

— — —

(5) J. BRISOU, *C. R. Soc. Biol.*, 1933, **122**, 1391.

(6) L. GENEVOIS et T. NICOLAEFF, *C. R. Acad. Sci.*, 1932, **194**, 1270.

(7) L. GENEVOIS et G. MANDILLON, *C. R. Soc. Biol.*, 1935, **118**, 1353.

(8) N. HELLSTRÖM, *Z. Physik. Chem.*, 1931, **157**, 242, 742 ; 1932, **163**, 33 ; 1934,

169, 416.

(9) L. RAPKINE, *C. R. Soc. Biol.*, 1933, **122**, 790.

(10) U. HAGEN, *Arzneimittelforschung*, 1956, **6**, 384.

(11) S. RATNER et H. T. CLARKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 106.

5^o *Les dérivés SH réagissent avec divers métaux lourds.* — Les sels d'Ag et de Hg ont été les plus étudiés.

— Hellerman (¹²) (1943) introduit le P. chloromercuribenzoate (P. C. M. B.) comme étant un réactif spécifique des SH enzymatiques.

— Hugues (¹³) (1949) étudie la réaction de l'iodure méthylmercurique avec les groupes SH des protéines.

— P. D. Boyer (¹⁴) (1954) utilise l'augmentation de l'absorption à 250 m μ qui a lieu quand le P. C. M. B. réagit pour donner un mercaptide.

6^o *Arylation du soufre* par une molécule portant un atome d'halogène labile dont le fluorodinitrobenzène est le type. L'hydrogène mobile des groupes aminés, ou de la fonction phénol, peut être arylé dans les mêmes conditions.

7^o *Addition du groupe SH sur une double liaison « active » acide maléique ou imide maléique.* — Les groupes SH portés par des molécules protéiques, ayant une importance considérable, soit dans la formation des kératines, soit dans diverses réactions enzymatiques, divers auteurs ont donné un aperçu de la chimie des dérivés SH :

Cecil et McPhee (¹⁵) (1959) consacrent une page à l'oxydation des dérivés thiols, et une aux agents de carboxyméthylation et regrettent que les données de la littérature soient très sommaires à leur sujet.

Au Symposium de Falmouth en mai 1958 (Sulfur in Proteins), la réactivité chimique des groupes thiols n'a pratiquement pas été évoquée.

OBJET DU PRÉSENT TRAVAIL. — Comme on le voit d'après l'historique précédent, l'aptitude réactionnelle des dérivés sulfhydrylés a été peu étudiée et toujours fragmentairement. Nous avons voulu en faire une étude d'ensemble. Dans ce but nous nous sommes procuré un certain nombre de dérivés SH — auprès des Maisons Fluka et Hoffmann-La Roche — de structures moléculaires systématiquement différentes :

— des molécules en C₂ comme la cystéamine possédant une fonction base ;

— un acide aminé : la cystéine ;

— des composés possédant une fonction alcool primaire ou une fonction alcool secondaire comme le mercapto-2 éthanol et le mercapto-3 propanediol 1-2 ;

— des composés en C₃ ayant deux groupes SH dans leurs molécules : le dimercapto-2-3 propanol et le propanedithiol-1-2 ;

— un dérivé SH à noyau aromatique du type des thiazols : le mercaptobenzothiazol ;

(¹²) L. HELLMERAN, F. P. CHINARD et V. R. DEITZ, *J. Biol. Chem.*, 1943, **147**, 443.

(¹³) W. L. HUGUES, *Cold Spring Harbor Symposia quant. Biol.*, 1949, **14**, 79.

(¹⁴) P. D. BOYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4331.

(¹⁵) R. CECIL et J. R. MCPHEE, *Advances in Protein Chemistry*, 1959, **14**, 257, 321.

- un monoacide : l'acide thioglycolique et un diacide : l'acide thiomalique ;
 - un peptide : le glutathion ou glycyl-glutamyl-cystéine.
- Les pK (log changés de signe des constantes de dissociation) des molécules étudiées sont données au tableau I.

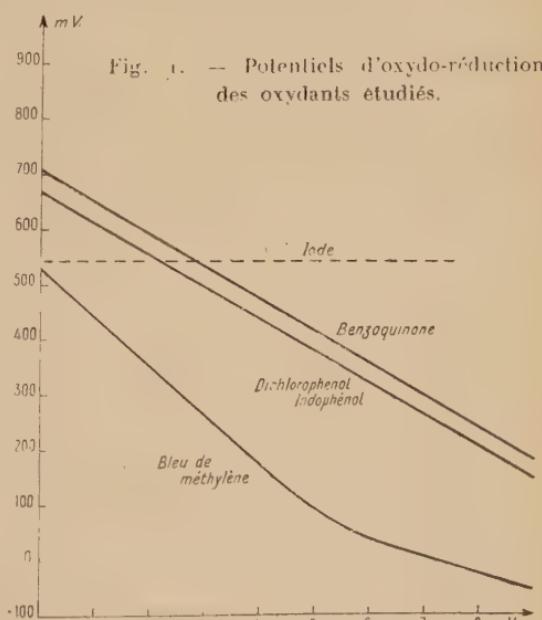
TABLEAU I
pK des molécules étudiées.

	SH	NH ₂	CO ₂ H	CO ₂ H
CO ₂ HCHNH ₂ CH ₂ SH	8,6 (8,3)			
NH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	8,6	10,3	1,7	
Glutathion	8,7	9,1	3,5	2,1
CH ₂ OHCH ₂ SH	9,5			
CH ₂ OHC ₂ OHCH ₂ SH	9,4			
CO ₂ HCH ₂ SH	10,35 (10,7)		3,7	
CO ₂ HCH ₂ CHCO ₂ H	10,75		3,2	4,8
SH				

La réactivité de ces dérivés sulfhydrylés a été successivement étudiée vis-à-vis d'oxydants dont la charge électrique était différente : tantôt négative, tantôt positive et dont le potentiel d'oxydo-réduction avait une valeur spécifique (fig. 1).

L'aptitude réactionnelle de ces thiols a été suivie en fonction du pH et du temps. Pour le bleu de méthylène, nous avons été amené à étudier l'action de la température sur la vitesse de la réaction. La synthèse des résultats obtenus avec les différents oxydants

(tableau II) nous a permis de confirmer l'hypothèse émise dès les premières observations faites avec l'iode, à savoir que l'aptitude réaction-



nelle d'un groupe SH vis-à-vis d'oxydants tels que l'iode, le dichlorophénol indophénol, la para-benzo-quinone, dépend essentiellement de la charge électrique totale de la molécule portant la fonction SH. Nous avons montré, de plus, que la réactivité d'un dérivé SH dépendait aussi du signe de la charge électrique des molécules en présence, de la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de l'oxydant utilisé, ainsi que d'un certain effet d'empêchement stérique dans le cas du dichlorophénol indophénol.

TABLEAU II

H libérés par la fonction SH appartenant à diverses molécules.

Corps étudié	Zone de pH	Iode	Dichlorophénol-indophénol	Quinone	Bleu de méthylène
Cystéine	< 2 2-3,2 7-8 9	4 4 2 1	6 4 2 1	6 6-5,5	0,3 0,4-0,6 I
Cystéamine	1-5,5 6-9	1,7	4 3,5	4-3,6	0,2-I I
Glutathion	2-4 5-6 7-8	1,35 2,0	1 1,1-1,5 2	2 2	I
CH ₂ OHCH ₂ SH	2-5 6 7-9	1,4 2,0	1 1,5 2,0	1,6-2 2	0,17-I I
CO ₂ H — CH ₂ SH	2-5 7 8-9	1,3 1,6	1 2 2		I
CO ₂ HCH ₂ CHCO ₂ H SH	2-3 6	4,2 6	1 1	1,8 2	I

La réactivité de ces mêmes thiodérivés vis-à-vis de composés ayant dans leur molécule un atome d'halogène mobile a également été étudiée :

— L'iodacétate de sodium : nous avons mesuré dans des conditions bien définies de température et de pH la vitesse avec laquelle les molécules portant un groupe thiol réagissent sur l'iodacétate en grand excès. Nous avons déterminé sur ces mêmes molécules la constante de dissociation du groupe SH. La confrontation de ces résultats nous a permis d'établir une proportionnalité certaine entre la vitesse de la réaction de carboxyméthylation et la concentration en ions RS₋.

— Le fluoro-1 dinitro-2-4 benzène, en milieu alcalin, bloque simultanément les groupes SH et NH₂ de la cystéine. En étudiant la réaction à des pH légèrement acides, il nous a été possible de bloquer spécifiquement la fonction SH de la cystéine. L'acide thiomalique est arylé dans les mêmes conditions.

Nous consacerons tout un chapitre à l'application de la méthode à l'iодacétate de sodium pour étudier la réactivité et le dosage des groupes SH de la déshydrogénase alcoolique de la levure.

L'étude de l'aptitude réactionnelle des dérivés sulfhydrylés, en dehors des connaissances qu'elle peut apporter en chimie, présente un intérêt biologique plus général, certains de ces dérivés jouent un rôle essentiel : la cystéamine, ou aminoéthanethiol, unie à l'acide pantothenique, constitue le coferment d'acétylation et détermine la formation de la chaîne carbonée des acides gras. Des réactions analogues mettant en jeu l'acide thioacétique sont employées industriellement pour l'acétylation des dérivés aminés.

Enfin, des enzymes comme la déshydrogénase de la levure ou du muscle, porteurs de fonctions SH, témoignent de l'importance de ces dérivés sulfhydrylés au sein de mécanismes primordiaux tels que la fermentation alcoolique ou la contraction musculaire.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

L'iode.

1^o Historique. — Une étude approfondie de l'oxydation des dérivés sulfhydrylés par l'iode n'a pas encore été faite, à notre connaissance.

H. E. Tunnicliffe (¹⁶) (1925) dosait directement par l'iode les fonctions SH.

H. Murray (¹⁷) (1926) reprenait cette technique pour le dosage du glutathion dans les tissus. Il observait une consommation approximative de 1 atome d'iode par molécule de SH.

H. Delaville et L. Kowarski (¹⁸) (1931) effectuaient le dosage des

(¹⁶) H. E. TUNNICLIFFE, *Biochem. J.*, 1925, **19**, 194.

(¹⁷) H. J. MURRAY, *J. Gen. Physiol.*, 1926, **9**, 621.

(¹⁸) M. DELAVILLE et L. KOWARSKI, *C. R. Soc. Biol.*, 1931, **106**, 1220.

groupes SH à partir d'un excès d'iode, avec titration en retour par l'hyposulfite de sodium. Les valeurs qu'ils obtenaient étaient supérieures à celles obtenues par titration directe. Nous montrerons comment ces auteurs ont mal interprété le phénomène, et délaissé une technique de dosage en retour qui présentait un avantage certain sur le dosage direct.

La méthode, mise au point par Woodward et Fry⁽¹⁹⁾ (1932) pour doser le glutathion dans le sang, est une modification de celle d'Okuda⁽²⁰⁾ (1925) qui effectuait un dosage de la cystéine par l'iodate de potassium en milieu acide et que Hess^(20 bis) (1929) appliqua au glutathion.

Shinohara⁽²¹⁾ (1932) et Simonsen^(21 bis) (1933) obtiennent et isolent par précipitation dans l'alcool à 96° les dérivés d'oxydation sulfiniques et sulfoniques de la cystéine après réaction sur l'iode à 60°-70° pendant un temps variant de 48 heures à 72 heures.

Lorsque nous avons entrepris l'étude systématique de la réactivité des groupes thiols, seul le dosage direct d'un SH par l'iode était utilisé. Nous allons tout d'abord reprendre cette technique en faisant intervenir dans la réaction des facteurs comme le pH et le temps. En fonction des résultats obtenus nous proposerons une méthode nouvelle — qui nous semble la seule correcte — permettant d'opérer dans des conditions bien définies non seulement de pH mais aussi de rH.

2^o Etude de l'oxydation de la cystéine par l'iode. — *a)* Etude en fonction du pH (dosage direct). — Pour ne considérer que 2 pH compris entre 0 et 7 nous utiliserons un tampon citrique N à pH = 3,2 et à pH = 6,0. Dans un erlenmeyer introduisons successivement : 5 cm³ tampon citrique N à pH = 6,0, 5 cm³ cystéine M/100 et q. s. empois d'amidon.

Il faut verser 6,2 cm³ d'iode N/100 pour avoir un virage net. La cystéine dans ces conditions consomme donc 1,2 atome d'iode par molécule, soit une quantité supérieure de 20 p. 100 à la quantité théorique d'iode consommé suivant la réaction :



Reprendons le même dosage, mais en nous plaçant à pH = 3,2. Il faudra introduire 8 cm³ d'iode N/100 pour avoir un virage net à l'embois d'amidon. La cystéine consomme ainsi 1,6 atome d'iode par molécule et l'erreur commise en excès atteint 60 p. 100.

Il nous a donc semblé difficile d'effectuer le dosage des fonctions SH par une technique aussi approximative, sans d'une part, préciser le pH

⁽¹⁹⁾ G. E. WOODWARD et E. G. FRY, *J. Biol. Chem.*, 1932, **97**, 465.

⁽²⁰⁾ Y. OKUDA, *Biochem. J. (Japan)*, 1925, **5**, 201.

^(20 bis) W. C. HESS, *J. Wash. Acad. Sci.*, 1929, **19**, 419.

⁽²¹⁾ K. SHINOHARA, *J. Biol. Chem.*, 1932, **22**, 97.

^(21 bis) D. G. SIMONSEN, *J. Biol. Chem.*, 1933, **101**, 35.

du milieu réactionnel, et sans opérer d'autre part en présence d'un excès d'iode et en fonction du temps.

b) Etude en fonction du temps. — Dosage par retour.

Nous choisirons un $pH = 3,2$, la réactivité de la cystéine nous étant apparue plus grande à ce pH qu'à $pH = 6,0$.

Dans un « Pot-Ban » nous introduisons successivement : 5 cm^3 tampon citrique N à $pH = 3,2$, 5 cm^3 cystéine M/100, 25 cm^3 d'iode N/100, versés goutte à goutte.

Au bout de 30 minutes, on dose l'excès d'iode par $S_2O_3Na_2$ N/100. La cystéine dans ces conditions consomme exactement 2,0 atomes d'iode par molécule.

Au bout de 2, 4, 6 et 12 heures la quantité d'iode consommé augmente progressivement pour atteindre en 24 heures un palier correspondant à 4 atomes d'iode par molécule.

Il serait possible d'utiliser cette méthode pour effectuer avec une précision satisfaisante le dosage d'une fonction thiol : en opérant en présence d'un excès d'iode, et en dosant après 30 minutes de réaction, l'iode en excès par $S_2O_3Na_2$ N/100. Deux raisons nous ont déterminé à abandonner cette méthode :

— d'une part, c'est toujours introduire une cause d'erreur que de fixer pour terme d'un dosage un moment d'une réaction qui se poursuit dans le temps ;

— d'autre part, ce n'est pas exploiter la réactivité maximale de la molécule SH, ce qui peut nuire souvent à la sensibilité d'un dosage.

3^o Une nouvelle méthode d'oxydation de la cystéine par l'iode. — A partir des observations faites par L. Genevois et Cayrol (1939) sur le pouvoir réducteur des dérivés sulphydrylés vis-à-vis du dichlorophénolindophénol, nous avons mis au point la technique suivante :

Dans un Pot-Ban on introduit : 5 cm^3 tampon citrique N à $pH = 3,2$, 50 cm^3 d'iode N/100, 5 cm^3 cystéine M/100.

La cystéine est versée goutte à goutte dans le mélange tampon-iode mis en mouvement

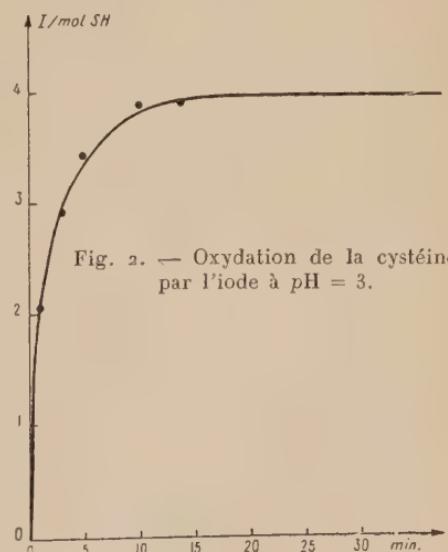


Fig. 2. — Oxydation de la cystéine par l'iode à $pH = 3$.

par un agitateur magnétique et placé sous une atmosphère de CO_2 .

La consommation d'iode par molécule SH en fonction du temps nous a permis d'établir une courbe (fig. 2) mettant en évidence que la réaction est déjà réalisée pour 87 p. 100 en 5 minutes. Elle est complète en 15-20 minutes et ne va pas plus loin, même après 24 heures.

Ce mode opératoire nous semble d'ailleurs le seul correct puisqu'il permet d'opérer dans des conditions bien définies, non seulement de pH mais aussi de $r\text{H}$, l'oxydant se trouvant toujours en très gros excès par rapport à la cystéine (le double de la consommation théorique).

Nous allons donc pouvoir étudier avec une méthode à la fois simple et précise, l'aptitude réactionnelle des dérivés sulfhydrylés vis-à-vis de l'iode, et montrer le rôle essentiel du pH dans cette réaction.

4^e Etude de la réactivité des groupes SH en fonction du pH.

— Pour manipuler avec le maximum de précision et éviter toute introduction de cause d'erreur, nous avons dû prendre un certain nombre de précautions dans la préparation et l'utilisation des solutions de thiodérivés et de réactifs :

Nous avons utilisé de l'eau passée sur une colonne d'échangeurs d'ions, puis bouillie, donc privée de cations lourds tels que le Cu^{++} et d'oxygène. Chaque matin, nous préparions une solution du dérivé SH dont nous voulions étudier la réactivité dans la journée. En effet, malgré les précautions prises, le thiodérivé en solution aqueuse subit à la longue une sensible oxydation.

La réaction d'oxydation a lieu dans des flacons poudriers en verre, bouchant émeri, appelés « Pot-Ban ». Les solutions d'iode et d'hyposulfite sont conservées dans des burettes, à l'abri de l'air. Les réactifs tampon + iode sont introduits rapidement dans le Pot-

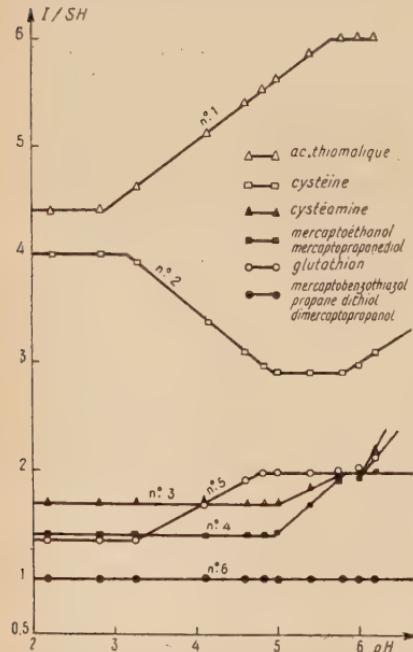


Fig. 3. — Réactivité de quelques groupes SH en fonction du pH vis-à-vis de l'iode.

Ban et l'addition du dérivé sulfhydrylé — introduit goutte à goutte dans le mélange tampon + oxydant, soumis à une agitation magnétique régulière et sous une atmosphère de CO_2 — demande 1 minute

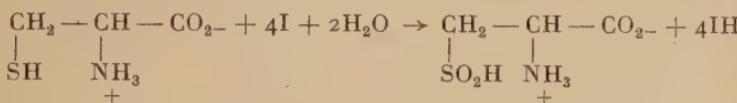
environ. L'oxydation se poursuit en atmosphère close, pendant 15-20 minutes. L'iode en excès est dosé à ce moment-là par une solution d'hyposulfite de sodium N/100 en présence d'empois d'amidon.

a) La cystéine $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ou acide α -amino β -thiol propionique est le premier aminoacide ordinaire contenant du soufre. Les deux autres sont la cystine et la méthionine.

Le chlorhydrate de cystéine, fourni par la Maison Hoffmann-La Roche, a été utilisé en solution aqueuse M/100.

L'étude de la courbe (fig. 3, courbe 2) construite à partir de nos résultats expérimentaux permet de noter :

— à des $p\text{H} < 3,25$ l'existence d'un palier intéressant correspondant à une consommation de 4 atomes d'iode par molécule de cystéine ; la molécule de cystéine réagit suivant la réaction :



on obtient ainsi quantitativement dans une large gamme de $p\text{H}$ — s'étendant sur plus de 2 unités — l'acide cystéine sulfinique ;

— à des $p\text{H} > 6$, l'iode réagit avec la fonction α aminée des amino-acides pour donner des « iodamines » analogues aux chloramines, c'est la raison pour laquelle nous avons limité notre étude à une gamme de $p\text{H}$ comprise entre 2 et 6.

b) La cystéamine $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ou thioléthanolamine, que l'on peut considérer comme le produit de décarboxylation de la cystéine, porte la fonction réactive du coenzyme A. Uni au groupe carboxyle de l'acide pantothéénique par une liaison amide, ce dérivé joue le rôle, en effet, de coferment d'acétylation et détermine la formation de la chaîne carbonée des acides gras.

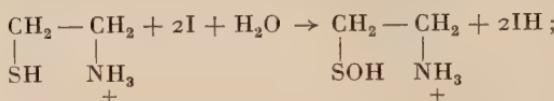
La similitude, dans les structures moléculaires de la cystéine et de la cystéamine, nous a permis de montrer dans une même molécule l'influence du carboxyle sur la réactivité du groupe SH. L'étude de l'aptitude réactionnelle d'un tel composé présentait donc un intérêt tout particulier.

La cystéamine base fournie par la Maison Fluka a été utilisée en solution aqueuse M/100.

L'examen de la courbe (fig. 3, courbe 3) établie à partir de nos résultats expérimentaux permet de noter :

— Entre $p\text{H} = 5,8$ et 6,1 l'existence d'un palier intéressant réduit à une zone de $p\text{H}$ étroite, pour laquelle la cystéamine, oxydée par

l'iode, conduit quantitativement au dérivé sulfénique suivant la réaction :



— à des $p\text{H} > 6,2$ l'iode réagit avec la fonction NH_2 du dérivé thiol pour donner des « iodamines ».

L'étude comparée du comportement de ces deux thiodérivés de structure très voisine (courbes 2 et 3) met en relief l'influence prépondérante du carboxyle sur la réactivité d'un groupe SH et nous permet déjà d'entrevoir l'influence de la charge électrique totale d'une molécule sur l'aptitude réactionnelle d'un groupe SH présent dans cette même molécule.

c) Le glutathion $\text{OC}_2\text{H}_2\text{NHCOCHNH[CO(CH}_2)_2\text{CH(NH}_3^+\text{)}\text{CO}_2^-]$ ou glycyl-glutamyl-cystéine. — Peptide chargé négativement par le carboxyle du groupe glycyle, et α aminé par le groupe glutamyle, découvert par Hopkins (^{21ter}) (1921) dans le sang, le foie, le muscle des vertébrés, dans la levure de bière où il existe à des taux de plusieurs décigrammes par kilogramme/frais.

Le glutathion, fourni par la Maison Hoffmann-La Roche, a été utilisé en solution aqueuse M/100.

L'examen de la courbe (fig. 3, courbe 5) établie à partir des résultats expérimentaux, nous permet de noter que :

— entre $p\text{H} = 4,8$ et $p\text{H} = 6,0$ le glutathion consomme 2,0 atomes d'iode par molécule et il se forme quantitativement le dérivé sulfénique, R étant le radical glutathion :



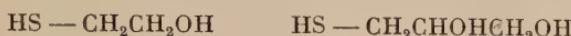
— à des $p\text{H} > 6$, l'iode réagit avec la fonction α aminée du groupe « glutamyl » pour donner des iodamines.

L'aptitude réactionnelle du glutathion se rapproche donc sensiblement de celle de la cystéamine. Il peut paraître assez surprenant qu'une molécule aussi complexe que le glutathion dont le PM = 307 présente vis-à-vis d'un même oxydant, comme l'iode, une réactivité semblable à celle de la cystéamine de poids moléculaire 4 fois plus faible et de structure très simple. L'étude de dérivés sulphydrylés d'un type différent — ne comportant à l'encontre de ceux précédemment étudiés, ni groupe carboxyle, ni groupe aminé, susceptibles de causer au sein de la molécule portant un groupe SH une variation de la charge électrique, consécutives à une variation de $p\text{H}$ — va nous permettre de mieux comprendre

(^{21ter}) F. G. HOPKINS. *Biochem. J.*, 1921, 15, 286.

le comportement sensiblement identique de deux composés de structures moléculaires aussi différentes.

d) Le mercapto-2 éthanol et le mercapto-3 propanediol 1-2



Ces dérivés ont été jusqu'à maintenant très peu étudiés. E. R. Stadtman (22) (1954), à partir d'extraits de *Clostridium kluyveri* et d'extraits de foie de pigeon, a mis en évidence des enzymes catalysant une réaction d'acétyl-transfert entre l'acétyl-S coenzyme A et le mercaptoéthanol.

D. Mazia (22 bis) (1959), définissant le rôle des groupes thiols dans la structure et la stabilité de l'appareil mitotique au cours de la division cellulaire d'œufs d'oursins, a été amené à étudier l'action du mercapto-2 éthanol.

Ces expériences ont permis de confirmer l'hypothèse faite par Rapkine (23) en 1931. Étudiant la division cellulaire d'œufs d'oursins, cet auteur observait que l'oxydation du glutathion avant la division cellulaire était liée à l'ouverture de liaisons intramoléculaires S—S dans la protéine dont les fibres de l'appareil mitotique sont constituées et la réapparition du glutathion au cours de la division était due à l'établissement de liaisons intermoléculaires.

Cette transformation suit un cycle de réduction et d'oxydation de composés SH, Huggins (23 bis) (1951) a montré qu'une telle transformation ne devait pas forcément se faire suivant une réaction stoechiométrique mais pouvait être catalysée par une petite quantité de dérivés SH.

Le mercapto-2 éthanol et le mercapto-3 propanediol-1-2 fournis par la Maison Fluka ont été utilisés en solution aqueuse M/100.

Ces deux thiodérivés ont un comportement absolument identique ; nos résultats expérimentaux nous ont permis d'établir la courbe 4 (fig. 3).

Si à des $\text{pH} < 5$, l'iode oxyde les deux thiols, partie en dérivé disulfure, partie en dérivé sulfénique, pour des $\text{pH} > 5,8$, l'oxydation conduit quantitativement au dérivé sulfénique avec une consommation de 2 atomes d'iode par molécule SH.

Comment expliquer le comportement identique de ces deux thiodérivés vis-à-vis de l'iode ?

— La grande similitude de leurs structures chimiques : un groupe alcool secondaire les différencie seulement. Mais nous avons vu précédemment que des corps voisins comme la cystéine et la cystéamine peuvent avoir une aptitude réactionnelle très différente, tandis que des

(22) E. R. STADTMAN, *Glutathione*, Acad. Press, New York, 1954, 191.

(22 bis) D. MAZIA, *Sulfur in Proteins*, Acad. Press, New York, 1959, 367.

(23) L. RAPKINE, *Ann. Physiol. Physic. Biol.*, 1931, 7, 382.

(23 bis) C. HUGGINS, *Nature*, 1951, 167, 592.

composés aussi dissemblables que le glutathion et le mercapto-2 éthanol ont la même réactivité vis-à-vis de l'iode.

— L'absence de groupe CO_2H et NH_2 dans ces molécules permet de mieux comprendre la tendance de ces divers composés à réagir de la même façon. En effet, à partir du moment où nous admettons que l'aptitude réactionnelle d'un groupe thiol dépend essentiellement de la charge électrique totale de la molécule portant ce groupe SH, non seulement nous pouvons expliquer le comportement identique du mercaptoéthanol et du mercaptopropanediol, mais nous trouvons également des arguments sûrs pour élucider le comportement très voisin de molécules diverses telles que cystéamine, glutathion, mercapto-2 éthanol, mercapto-3 propanediol-1-2, tous ces thiodérivés présentent entre $p\text{H} = 5,8$ et $6,1$ un palier commun d'oxydation conduisant quantitativement au dérivé sulfénique RSOH.

A l'exception du glutathion possédant, de par son carboxyle, une charge électrique à l'extrémité de la chaîne glycycle, donc très éloignée du groupe réactionnel SH et pour cela négligeable ; tous les dérivés sulphydrilés précédemment cités présentent aux $p\text{H}$ étudiés une relative stabilité électrique, justifiant d'une part leur aptitude réactionnelle sensiblement constante en fonction du $p\text{H}$, et d'autre part, leur comportement identique vis-à-vis d'un oxydant tel que l'iode.

e) **Le dimercapto-2-3 propanol, le propanedithiol-1-3, le mercaptobenzothiazol.** — En portant notre attention sur l'oxydation des dithiols, nous avons pensé que dans notre recherche sur le comportement des groupes SH au sein d'une protéine, cette étude pouvait être d'un plus grand intérêt que celle de l'oxydation de simples thiols. Nous avons inclus le mercaptobenzothiazol dans ce paragraphe, parce qu'il présente, dans les conditions expérimentales choisies, la même réactivité que les dithiols, mais nous l'étudierons séparément afin de mieux mettre en relief ses caractères propres.

LE DIMERCAPTO-2-3 PROPANOL $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{OH}$, PROPANE DITHIOL-1-3 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$. — Ces composés fournis par la Maison Fluka ont été utilisés en solution M/200 dans l'alcool à 50°. Ce sont des liquides possédant une odeur alliacée très intense. Leur réactivité, comme on pouvait le prévoir, de par la très grande analogie de leurs structures chimiques, est constante en fonction du $p\text{H}$ (fig. 3, courbe 6). Entre $p\text{H} = 1$ et $p\text{H} = 6$ on observe, après 15 minutes de réaction, une consommation de 1 atome d'iode par groupe SH. Mais le fait que les résultats obtenus dans ces conditions tendent à être sensiblement supérieurs à 1 I/SH nous a conduit à étudier la réaction de ces thiodérivés en fonction du temps, à $p\text{H} = 6,2$.

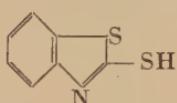
Le mercaptopropanediol, par une réaction lente (12 heures), est oxydé en dérivé disulfénique, avec une consommation de 4 iode par molécule.

Le propanedithiol est oxydé plus rapidement (3 heures) en dérivé disulfurique suivant la réaction :



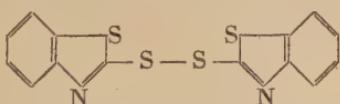
La présence de deux fonctions thiols dans une même molécule, ne possédant pas de groupe CO_2H ou NH_2 , modifie sensiblement la réactivité d'un tel composé : au lieu d'avoir une réaction terminée en 20 minutes comme nous l'avions observé précédemment, l'oxydation des groupes SH par l'iode se poursuit pendant plusieurs heures. Nous retrouverons un comportement semblable avec l'acide thioglycolique.

Le MERCAPTOBENZOTHIAZOL fourni par la Maison « Prolabo » :



se présente en cristaux blancs, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool à 50°. Contrairement à tous les dérivés sulfhydrylés étudiés jusqu'à maintenant, il ne donne pas de réaction colorée avec le nitroprussiate de sodium.

Entre $p\text{H} = 2$ et $p\text{H} = 6$ on observe une consommation de 1 atome d'iode par molécule de mercaptobenzothiazol. La réaction est terminée en 10 minutes et l'étude en fonction du temps ne fait apparaître aucune réaction secondaire : après 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 4 heures, on retrouve toujours 1 atome d'iode consommé par molécule SH. Un précipité apparaît dans le milieu réactionnel au cours de l'oxydation. Il correspond au dérivé disulfure formé dont la configuration moléculaire justifie son caractère d'insolubilité :



Levy (24) (1932) par oxydation, à l'aide de solutions alcooliques d'iode, du phénylmercaptothiazole, obtint également le disulfure correspondant.

Ces divers composés, de structures moléculaires parfois très différentes, mais présentant le caractère commun de ne posséder dans leurs molécules ni groupe CO_2H , ni groupe NH_2 , se révèlent avoir vis-à-vis de l'iode une aptitude réactionnelle faible.

f) L'acide thioglycolique et l'acide thiomalique. — Si nous avons placé ces deux thiodérivés dans le même paragraphe, c'est pour tenir compte

(24) LEVY, *Gaz. Chim. Ital.*, 1932, 61, 719.

de leur caractère dominant « acide ». La présence dans leur molécule d'un ou deux groupes carboxyles doit effectivement influer fortement sur leur comportement.

L'ACIDE THIOLYCOLIQUE $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ découvert par Carius⁽²⁵⁾, en 1862, cet acide n'a eu, pendant de longues années, qu'un intérêt purement scientifique.

Peu de travaux sur l'oxydation de l'acide thioglycolique par des agents oxydants, autres que l'oxygène moléculaire, ont été faits. Les ions de métaux à valences multiples comme le fer, le cuivre, le manganèse, ont une forte influence catalytique sur cette oxydation. Kharasch⁽²⁶⁾ (1936) a démontré qu'il suffit de traces de ces métaux pour activer la réaction.

Leussing et Newman⁽²⁷⁾ (1956), Lamfron et Nielsen⁽²⁸⁾ (1957) étudient l'oxydation anaérobie de l'acide thioglycolique par le Fe^{+++} .

L'acide thioglycolique, vis-à-vis de l'iode, a un comportement qui se rapproche de celui des dithiols. Ainsi, quelle que soit la valeur du pH, la réaction d'oxydation se poursuit dans le temps. De plus, la réactivité de la molécule et le degré d'oxydation atteint en un temps défini augmentent régulièrement avec une élévation de pH (tableau III).

TABLEAU III

Atomes d'iode consommés par molécule d'acide thioglycolique après 10 minutes d'oxydation.

pH	2,2	6,1	7	9	12
I/SH	1,25	1,37	1,58	2	4,41

En milieu acide en moins de 10 minutes, on obtient dans un premier stade d'oxydation, l'acide dithioglycolique :



En milieu alcalin, à des pH compris entre 9 et 12, la quantité d'iode consommé par molécule de SH croît rapidement.

En 6 heures, à pH = 12, l'acide thioglycolique consomme 8 atomes

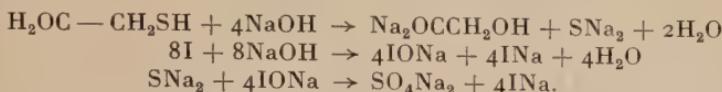
⁽²⁵⁾ CARIUS, *Ann.*, 1862, **424**, 43.

⁽²⁶⁾ M. S. KHARASCH, *J. Biol. Chem.*, 1936, **113**, 537.

⁽²⁷⁾ D. L. LEUSSING et L. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 552.

⁽²⁸⁾ H. LAMFRON et S. O. NIELSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1966.

d'iode par molécule. Le sulfure, formé suivant le schéma ci-dessous, est, dans ces conditions, oxydé en sulfate.



L'ACIDE THIOMALIQUE $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CO}_2\text{H}$. — Nous terminerons cette étude sur la réactivité de quelques thiodérivés vis-à-vis de l'iode, par ce diacide dont la structure chimique particulière avec ses deux carboxyles en bout de chaîne, à proximité de la fonction SH, devrait se traduire par une aptitude réactionnelle élevée.

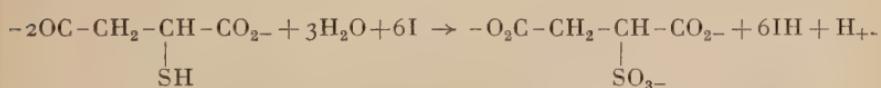
L'acide thiomalique, fourni par la Maison « Prolabo », a été étudié en solution aqueuse M/100.

Nos résultats expérimentaux ont permis d'établir la courbe 1 (fig. 3).

On notera que :

— à $p\text{H} < 2,8$ l'acide thiomalique est oxydé sous la forme sulfinique RSO_2H ;

— à $p\text{H} > 6$ la consommation d'iode est 6 I/SH et correspond à la formation du dérivé sulfonique RSO_3H . L'étude de la courbe de neutralisation de l'acide thiomalique nous a permis d'établir que c'est précisément à $p\text{H} = 6$ que le thiodérivé est entièrement sous forme de thiomalate. La réaction d'oxydation peut alors être schématisée comme suit :



L'obtention d'un dérivé RSO_3H — degré d'oxydation le plus élevé qu'il soit possible d'atteindre, même avec des oxydants plus énergiques que l'iode = eau oxygénée, acide performique par exemple — révèle une aptitude réactionnelle particulièrement grande de l'acide thiomalique à $p\text{H} = 6$, c'est-à-dire du thiomalate disodique fortement chargé électriquement ; ce qui vient corroborer l'hypothèse émise dès le début de notre étude sur la réactivité des groupes SH vis-à-vis de l'iode.

5° Mise en évidence des dérivés d'oxydation sulfinique et sulfonique de la cystéine et de l'acide thiomalique. — *a)* Isolement et caractérisation de l'acide cystéine sulfinique $\text{HO}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. — On verse successivement dans un bêcher : 200 cm³ d'iode N/10, 50 cm³ HCl N, 250 cm³ d'eau distillée bouillie. On ajoute goutte à goutte dans le mélange agité mécaniquement 5 cm³ de solution de chlorhydrate de cystéine 0,5 M. On laisse réagir 30 minutes. Après extraction de l'iode en excès par le sulfure de carbone, le mélange est placé au contact d'une résine échangeur de cations du type zéocarp P, préalablement

activée par HCl N. On maintient la résine en suspension par agitation magnétique pendant 2 à 3 heures. Après filtration, on porte à l'ébullition pour concentrer la solution ; au cours de l'évaporation on ajoute l'oxyde d'argent en plusieurs fractions, jusqu'à ce que le filtrat ne précipite plus par le NO_3Ag N/10 et précipite au contraire par HCl N/10. On poursuit l'évaporation jusqu'à 10 cm³ ; laisser refroidir, puis traiter le filtrat par H_2S pour précipiter les traces d'argent. Le nouveau filtrat est concentré à un volume de 1 à 2 cm³ qui sont versés dans 50 cm³ d'alcool absolu. On centrifuge et on lave le précipité 2 à 3 fois par addition d'alcool. Le précipité, séché, est remis en suspension dans quelques centimètres cubes d'eau distillée, afin d'identifier l'acide cystéine sulfinique par chromatographie ascendante sur papier arches n° 302. Le solvant utilisé est du phénol aqueux à 80 p. 100, saturé de vapeur de NH_3 . On révèle les spots par une solution de ninhydrine à 0,25 p. 100 dans l'acétone, puis chauffage à l'étuve à 60° pendant 10 minutes. Le Rf de l'acide cystéine sulfinique est égal à 0,1, voisin de celui de l'acide aspartique (0,15) et très différent de celui de la cystéine (0,43).

b) Mise en évidence de l'apparition d'une fonction acide fort RSO_3H dans la molécule de thiomalate après oxydation par l'iode en excès à $p\text{H} = 8,25$.

TECHNIQUE

On prépare trois mélanges de références ainsi constitués :

(1)	1,2603 g de CO_3HNa	→ 15 mmol
	150 cm ³ d'eau distillée	→ $p\text{H}$ initial = 8,35
(2)	1,2603 g de CO_3HNa	→ 15 mmol
	150 cm ³ d'eau distillée	
	2,5 cm ³ de thiomalate M/2 $p\text{H} = 6,0$	→ 1,25 mmol
		$p\text{H}$ initial = 8,35
(4)	1,2603 g de CO_3HNa	→ 15 mmol
	150 cm ³ d'iode N/10	
	2,5 cm ³ d'eau distillée	$p\text{H}$ initial = 8,25

puis dans un 4^e bêcher on fera réagir sur :

(3)	150 cm ³ d'iode N/10	→ 15 mèq
	1,2603 g de CO_3HNa	→ 15 mmol
	2,5 cm ³ de thiomalate M/2 $p\text{H} = 6,0$	→ 1,25 mmol

ajoutés goutte à goutte dans le milieu agité mécaniquement. On laisse en contact 30 minutes.

Avant l'addition de thiomalate, le $p\text{H}$ était égal à 8,35. En fin de réaction le $p\text{H}$ est de 6,25.

Pour ces quatre mélanges différents, on fait une courbe de titration

en versant, par fractions de $0,5 \text{ cm}^3$, HCl N jusqu'à obtention d'un pH voisin de 2 (courbes 1, 2, 3 et 4, fig. 4).

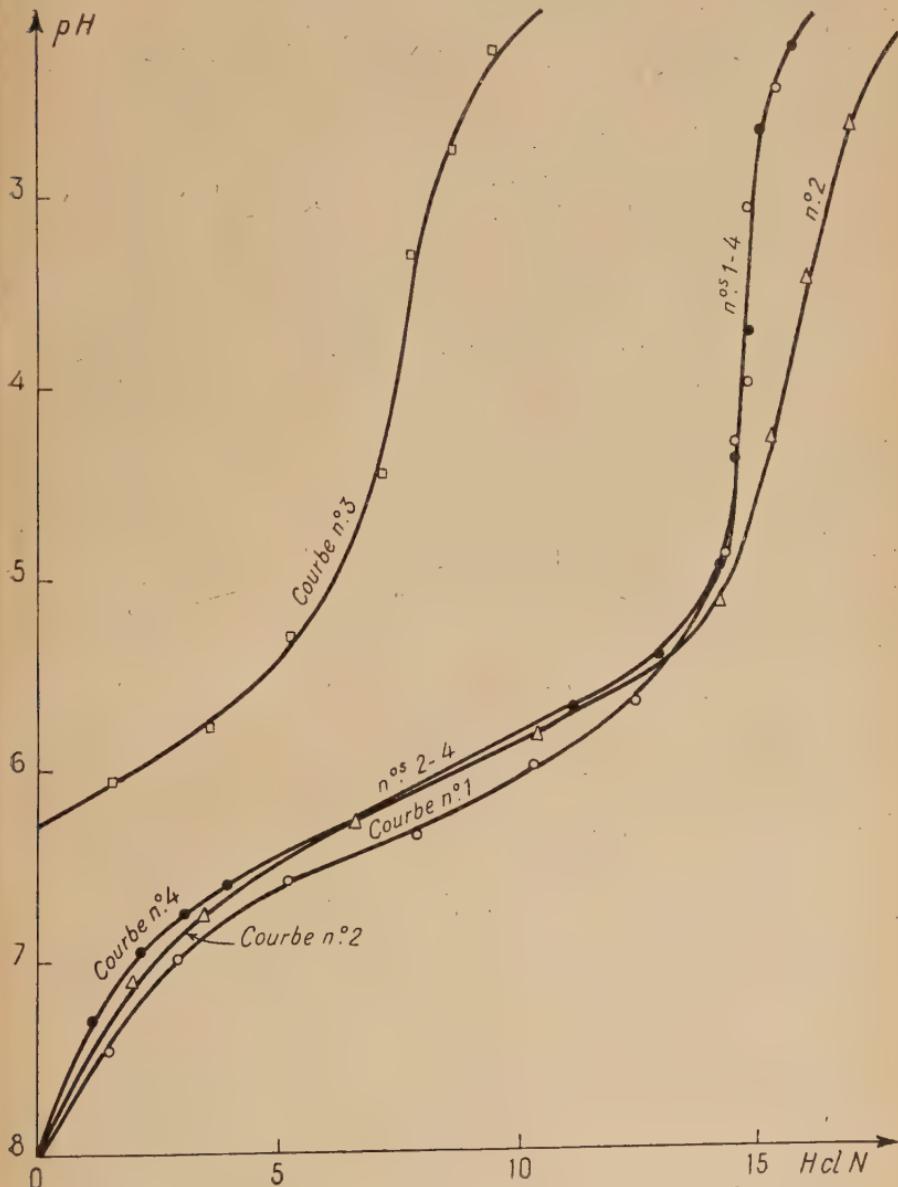


Fig. 4.

Interprétation des résultats. — Courbe 1 : à pH = 4 la seconde fonction acide de CO_3H_2 est titrée. Pour cela il a fallu verser 15 cm^3 HCl N.

On vérifie ainsi la présence de 15 mmol de CO_3HNa dans la prise d'essai.

Courbe 2 : entre $p\text{H} = 5$ et $p\text{H} = 2,5$ on dose les deux groupes carboxyles de l'acide thiomalique.

Entre $p\text{H} = 8,3$ et $p\text{H} = 5$ la courbe a, dans son ensemble, la même allure que la précédente et met en relief le pouvoir tampon du CO_3HNa aux environs de $p\text{H} = 6,5$.

Courbe 4 a un tracé très proche de la courbe 1. L'addition d'iode et d'iodure, sans modifier le $p\text{H}$ initial, n'apporte pas de variations notables dans l'établissement de la courbe de titration du CO_3HNa .

Courbe 3 présente une allure très différente des autres. Après réaction de l'acide thiomalique sur l'iode, le $p\text{H}$ de la solution est passé de 8,3 à 6,25, indiquant l'apparition d'une fonction acide dans le milieu.

Il faut verser 7,5 cm³ d'HCl N pour passer de $p\text{H} = 6,25$ à $p\bar{\text{H}} = 4$, c'est-à-dire pour doser le CO_3HNa présent dans le milieu, soit 7,5 mmol.

Sur les 15 mmol de CO_3HNa introduites au début de l'expérience, on n'en retrouve donc que la moitié. Or, la réaction acide thiomalique-iode, libère 6 IH/mol, soit ici 7,5 mmol d'IH pour les 1,25 mmol de thiol mis en réaction.

Cet IH est transformé dans les conditions de l'expérience en INa aux dépens de 7,5 mmol de CO_3HNa .

Les résultats expérimentaux sont donc en concordance avec la théorie et permettent de conclure à la formation du dérivé sulfonique de l'acide thiomalique : RSO_3H .

CHAPITRE II

Le dichloro-2-6 phénol-indophénol.

I^o Historique. — Un certain nombre de travaux ont été publiés sur le dosage des dérivés sulfhydrylés par leur action réductrice vis-à-vis du dichloro-2-6 phénol-indophénol.

Dès 1937, L. Genevois (²⁹) décrivait une méthode de dosage des substances réductrices des tissus vivants par le dichlorophénol-indophénol.

L. Genevois et P. Cayrol (³⁰) (1939), au cours de leur recherche sur le blocage et le transfert de l'hydrogène réducteur, ont étudié notamment le pouvoir réducteur de la cystéine et du glutathion vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol. A cette occasion, ils mettaient au point une méthode de dosage leur permettant d'établir, en fonction du $p\text{H}$,

(²⁹) L. GENEVOIS, *Soc. Sci. Phys. Bordeaux*, 1937, 57.

(³⁰) L. GENEVOIS et P. CAYROL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1223.

les différents paliers d'oxydation de ces dérivés sulfhydrylés conduisant aux dérivés RSSR, RSOH, RSO_2H , RSO_3H . Nous avons repris ces travaux en étudiant l'aptitude réactionnelle d'un certain nombre de thiols de structures variées.

Basford et Huennekens⁽³¹⁾ (1954) utilisent une méthode colorimétrique d'oxydation des thiols par le dichloro-2-6 phénol-indophénol à $p\text{H} = 7$.

L'étude critique des résultats obtenus par cette méthode sera faite lors de l'exposé de notre travail sur la réactivité des groupes SH vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol.

Mahler⁽³²⁾ (1954) utilise la même technique pour le dosage des groupes SH de l'aldéhyde oxydase.

Overberger et Bonsignore⁽³³⁾ (1958), reprenant la méthode de Basford et Huennekens, étudient la vitesse de la réaction à $p\text{H} = 10$.

2^o Description d'une méthode de dosage. — Si on laisse tomber dans une solution de cystéine étendue (N/500, par exemple) une solution de dichlorophénol en milieu phosphaté, on constate que le dichlorophénol-indophénol est réduit, que la réduction n'est pas très rapide et se ralentit encore à la fin, mais qu'elle conduit néanmoins à une limite apparente qui paraît expérimentalement assez bien définie. Si l'on compare la quantité de dichlorophénol réduit, à la quantité de cystéine, on trouve que la cystéine a réduit 1,2 à 1,4 équivalent de dichlorophénol-indophénol. On observe donc un pouvoir réducteur apparent plus élevé que celui qui correspondrait à l'oxydation du groupe SH en groupe S — S. Le fait peut paraître paradoxal, car l'impureté principale susceptible d'exister dans la cystéine est son dérivé d'oxydation, la cystine et par conséquent le titre trouvé devrait être un peu plus faible que le titre calculé et non plus fort. Ces faits, que nous avons également observés avec l'iode, ont donné à penser à L. Genevois et P. Cayrol (1939) que l'oxydation de la cystéine par le dichlorophénol devait dépendre des conditions expérimentales. Si on introduit la cystéine dans une solution de dichlorophénol N/500 en excès, on constate une réduction partielle du dichlorophénol, qui croît un peu en fonction du temps pendant les 15 premières minutes et qui ne varie plus au bout de 20 minutes. Si la solution de dichlorophénol est tamponnée à un pH compris entre 7 et 8, on constate que la quantité d'hydrogène réducteur apparu est exactement de 2 atomes par molécule de cystéine. L'expérience a été refaite un grand nombre de fois et les résultats ont toujours été concordants. Le dichlorophénol est dosé en retour, soit par une

⁽³¹⁾ R. E. BASFORD et F. M. HUENNEKENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3873.

⁽³²⁾ H. R. MAHLER, *J. Biol. Chem.*, 1954, **210**, 465.

⁽³³⁾ C. G. OVERBERGER et P. V. BONSIGNORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5431.

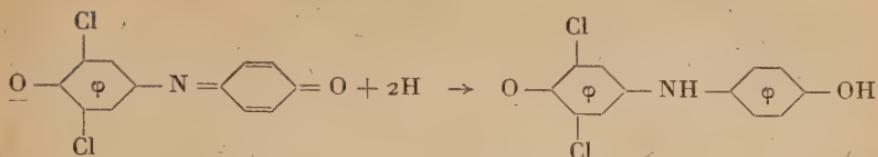
solution titrée d'acide ascorbique, soit par une solution titrée de sulfate ferreux. Ces deux solutions donnent des virages extrêmement nets ; conservées l'une et l'autre à l'abri de l'air, sous CO_2 dans des burettes automatiques, elles sont suffisamment stables.

Cette méthode qui consiste à oxyder la cystéine par un excès de dichlorophénol paraît théoriquement correcte ; le $r\text{H}$ du milieu reste pratiquement constant au cours de l'oxydation. Il en est tout autrement si l'on fait tomber le dichlorophénol dans la cystéine. Au début de l'expérience le colorant est assez rapidement réduit, de sorte que le $r\text{H}$ du milieu correspond à une concentration très faible en dichlorophénol oxydé, et à une concentration relativement élevée en leucodérivé. L'oxydation, au lieu de se faire à un $r\text{H}$ constant très voisin de 22, se fait à des $r\text{H}$ variables oscillant entre 22 et 11, $r\text{H}$ apparent des solutions de cystéine. L'oxydation dans ces conditions est mal définie, et conduit vraisemblablement à un mélange de cystine et de dérivé SOH. Il nous paraît donc préférable d'opérer à $r\text{H}$ constant. Dans la recherche d'une méthode de dosage des thiols par l'iode, nous étions arrivés à la même conclusion, ce qui nous permet de penser que ce principe du $r\text{H}$ constant doit être généralisé à tous les dosages par oxydation ou réduction.

Nous rappellerons brièvement les précautions indispensables que nous avions prises pour la préparation et l'utilisation des solutions et réactifs dans notre étude sur l'aptitude réactionnelle des thiols vis-à-vis de l'iode : nous avons utilisé de l'eau passée sur une colonne d'échangeur d'ions, puis bouillie, donc privée de cations lourds tels que le Cu^{++} et d'oxygène. Ceci est particulièrement important pour la préparation de la solution d'acide ascorbique. D'autre part, le dichlorophénol-indophénol ainsi que l'acide ascorbique et le sulfate ferreux étaient conservés sous CO_2 dans des burettes automatiques. La stabilité de ces réactifs, préparés et conservés dans ces conditions, est bonne.

La réaction d'oxydation a lieu dans des « Pot-Bans ». Le réactif tampon-dichlorophénol est introduit rapidement et sous CO_2 , puis on verse le dérivé sulfhydrylé goutte à goutte dans le mélange tampon + oxydant, soumis à une agitation magnétique régulière et maintenue sous une atmosphère de CO_2 . L'oxydation se poursuit en vase clos pendant 20 minutes. Le dichlorophénol en excès est dosé à ce moment-là, sous CO_2 par une solution d'acide ascorbique N/500. Le virage est net. L'oxydant se trouve toujours en très gros excès par rapport au dérivé SH (le double de la consommation théorique) afin d'opérer dans des conditions bien définies de $r\text{H}$.

Le dichlorophénol-indophénol est un colorant bleu pour les $p\text{H} > 5,5$, rouge pour les $p\text{H}$ inférieurs. La forme réduite est incolore (leucodérivé).



Entre $p\text{H} = 6$ et $p\text{H} = 8$ (tampon phosphaté) les solutions sont stables, mais en milieu acide le colorant est très instable. Aussi avons-nous effectué tous ces dosages en faisant un témoin préparé et conservé dans les mêmes conditions.

3^e Etude de la réactivité des groupes SH en fonction du pH.

— Nous allons envisager successivement le comportement, vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol, des divers thiols précédemment étudiés avec l'iode. Nous ne reviendrons pas sur les caractéristiques propres de chacun de ces thioldérivés, ainsi que sur certains travaux auxquels ils ont donné lieu, puisque cela a été fait dans notre étude sur l'iode.

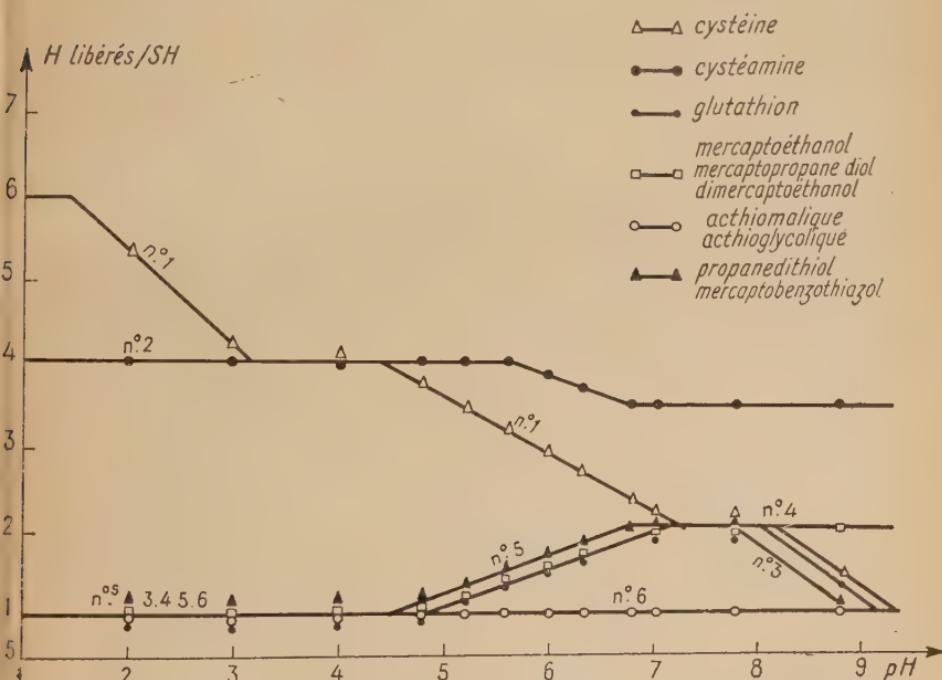
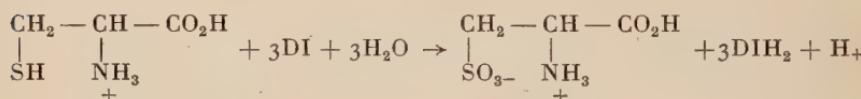


Fig. 5. — Réactivité de quelques groupes SH en fonction du pH vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol.

a) La cystéine $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. — Le chlorhydrate de cystéine a été utilisé en solution aqueuse N/500,

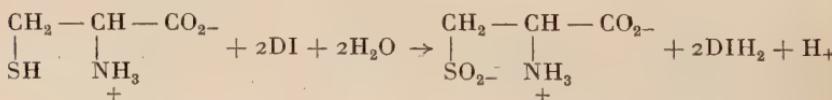
L'étude de la courbe (fig. 5, courbe 1) construite à partir des résultats expérimentaux nous permet de noter :

à $p\text{H} < 2$ l'existence d'un palier d'oxydation conduisant à la formation du dérivé sulfonique RSO_3H . Le dichlorophénol se révèle ici un oxydant plus énergique que l'iode. Ceci est vraisemblablement dû aux conditions très favorables tant au point de vue du $p\text{H}$ pour la cystéine que du potentiel d'oxydo-réduction pour le dichlorophénol, conditions qui concourent à réaliser l'oxydation du sel de cystéole en acide cystéine sulfonique :



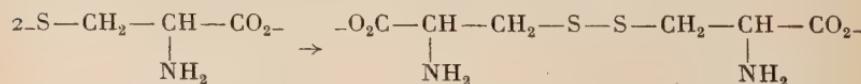
où DI et DIH_2 représentent les formes oxydées et réduites du dichlorophénol-indophénol.

— A des $p\text{H}$ compris entre 3 et 4, l'existence d'un deuxième palier correspondant à la libération de 4 atomes d'hydrogène par molécule de cystéine, c'est-à-dire à la formation quantitative du dérivé sulfinitique suivant la réaction :



— Pour des $p\text{H}$ supérieurs, la quantité d'hydrogène libéré décroît progressivement pour atteindre un nouveau palier entre $p\text{H} 7$ et 8 conduisant à la formation quantitative du dérivé sulfénique.

— Enfin, pour des $p\text{H}$ de l'ordre de 9, l'aptitude réactionnelle de la cystéine est très faible. Chaque molécule ne libère plus qu'un hydrogène réducteur et il se forme le dérivé disulfure suivant la réaction :

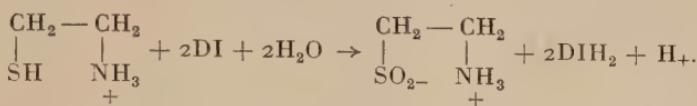


La cystéine — sous forme d'ion négatif — en présence de la molécule de dichlorophénol-indophénol chargée négativement présente une réactivité minimale, tandis que sous forme d'ion positif — à $p\text{H} < 2$ — elle est oxydée en acide cystéine sulfonique.

b) La cystéamine $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. — Le composé fourni par la Maison Fluka a été préparé en solution aqueuse N/500.

L'étude de la courbe (fig. 5, courbe 2) établie à partir des résultats expérimentaux nous permet de noter, à des $p\text{H} < 5,2$, l'existence d'un

palier correspondant à la libération de 4 atomes d'hydrogène par molécule de cystéamine. Il se forme quantitativement le dérivé sulfinique par oxydation du sel d'amine :



En conséquence, si nous comparons l'aptitude réactionnelle de la cystéamine — sensiblement constante en fonction du pH, si l'on tient compte du fait que la différence observée présentement est davantage due au potentiel d'oxydo-réduction du colorant plus faible au voisinage de la neutralité qu'en milieu acide — à celle de la cystéine, nous pouvons de nouveau constater le rôle primordial d'un groupe CO_2H sur la réactivité d'un groupe thiol. Ici, en effet, l'influence du carboxyle est encore plus nette puisque nous avons quatre paliers successifs d'oxydation correspondant aux dérivés RSO_3H , RSO_2H , RSOH , RSSR , de la cystéine, tandis que nous n'observons en fait qu'un seul palier correspondant au dérivé RSO_2H de la cystéamine.

c) Le glutathion :



Comme les thiodérivés précédents, le glutathion a été préparé en solution aqueuse M/500.

L'examen de la courbe (fig. 5, courbe 3) établie à partir des résultats expérimentaux nous permet de noter :

— à des $\text{pH} < 4,8$, l'existence d'un palier correspondant à la libération d'un hydrogène par molécule de glutathion et conduisant à la formation quantitative du dérivé disulfure ;

— à des pH compris entre 7 et 8, l'existence d'un second palier d'oxydation correspondant au dérivé sulfénique RSOH ;

— à des pH voisins de 9, la réactivité de la molécule est très faible et le dérivé disulfure est, à nouveau, le terme final de l'oxydation.

Comme nous l'avions constaté avec l'iode, l'aptitude réactionnelle optima se situe pour le glutathion au voisinage de la neutralité et conduit dans ces conditions à la formation du dérivé sulfénique RSOH .

d) Le mercapto-2 éthanol, le mercapto-3 propane diol-1-2, le dimercapto-2-3 propanol. — Les deux monothiols ont été préparés en solution aqueuse M/200, et le dithiol en solution M/200 dans l'alcool à 50°. Nous les étudions ensemble parce qu'ils présentent le même comportement vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol.

L'étude comparée de la réactivité de ces thiodérivés avec celle du

glutathion (fig. 5, courbes 3 et 4) met en évidence la tendance commune à tous ces thiols de réagir d'une manière identique. Nous signalerons cependant une différence de réactivité nette à $pH = 9$:

- le glutathion est oxydé en disulfure ;
- les trois thiols à fonctions oxhydriles présentent entre $pH = 6$ et $pH = 9$ le même palier d'oxydation correspondant au dérivé sulfénique.

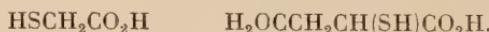
e) Le propanedithiol-1-3 et le mercaptobenzothiazol. — Ces composés ont été préparés en solution M/200 dans l'alcool à 50°. Ils présentent également vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol une réactivité identique et assez voisine des thiols étudiés au paragraphe précédent.

Les résultats expérimentaux nous ont permis d'établir la courbe 5 (fig. 5). Ici, encore, on peut superposer cette courbe à celle du glutathion et observer que ces 3 thiols ont une réactivité identique, ce qui nous conduit à rassembler dans un même groupe réactionnel des composés aussi variés que : le glutathion, le mercapto-2 éthanol, le mercapto-3 propanediol-1-2, le dimercapto-2-3 propanol, le propanedithiol-1-3, le mercaptobenzothiazol.

Tous présentent, entre $pH = 7$ et $pH = 8$, un palier d'oxydation conduisant quantitativement au dérivé sulfénique RSOH et tous sont dépourvus dans leurs molécules de groupes carboxyles ou aminés susceptibles d'apporter une variation appréciable de la charge électrique totale de la molécule, à la suite d'une variation de pH . A l'exception du glutathion possédant, de par son carboxyle, une charge électrique à l'extrémité de la chaîne glycyle, donc très éloignée du groupe réactionnel SH et pour cela négligeable.

Mais dans notre étude sur le comportement des dérivés sulphydrilés vis-à-vis de l'iode, n'avions-nous pas déjà signalé pour le glutathion, le mercapto-2 éthanol, le mercapto-3 propanediol-1-2, le même palier d'oxydation au voisinage de la neutralité ? Il y a là un rapprochement intéressant à faire nous permettant de penser que l'hypothèse formulée avec l'iode se trouve de nouveau confirmée avec le dichlorophénol-indophénol.

f) L'acide thioglycolique et l'acide thiomalique :



Nous les avons réunis dans un même paragraphe, d'une part, en raison de leur caractère « acide », mais également parce qu'ils présentent une réactivité très faible vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol, conduisant à la formation du dérivé disulfure, quel que soit le pH (fig. 5, courbe 6).

On pouvait penser que l'acide thiomalique, de par ses deux carboxyles,

aurait une réactivité particulièrement grande, comme nous l'avons observé avec l'iode, mais deux raisons justifient à notre avis son comportement.

— L'aptitude réactionnelle optimale de la molécule correspond, nous l'avons vu, au thiomalate disodique, c'est-à-dire à un pH voisin de la neutralité, or, le potentiel d'oxydo-réduction du dichlorophénol décroît progressivement au fur et à mesure que le pH s'élève. Si bien que nous ne saisissons qu'un résultat global se traduisant par une stabilité réactionnelle « apparente » de la molécule en fonction du pH. Nous retrouverons un phénomène semblable lorsque nous étudierons le comportement des groupes SH vis-à-vis de la P. benzoquinone.

— La molécule, de charge électrique négative, réagit sur le dichlorophénol-indophénol chargé négativement. Nous venons de voir que la cystéine, dans les mêmes conditions, présentait également une aptitude réactionnelle minimale.

La charge électrique des molécules en présence joue donc un rôle important dans la détermination de l'aptitude réactionnelle d'un groupe SH donné.

CHAPITRE III

La para-benzoquinone.

1^o Historique. — Les dérivés sulfhydrylés vont réagir avec les quinones suivant deux modalités :

— le thiol pourra être oxydé en disulfure avec réduction de la quinone en hydroquinone ;

— le thiol donnera un composé d'addition avec la quinone, semblable à celui donné par les sulfites : $C_6H_4O_2 + HSR \rightarrow C_6H_3(OH)_2SR$.

Les deux types de réaction ont été observés dans la littérature.

Wichelhaus (³⁴) (1872), Bongartz (³⁵) (1888), Tarboureich (³⁶) (1901), montrent que les dérivés sulfhydrylés se comportent vis-à-vis des quinones uniquement comme des réducteurs. Mais à cette même époque, Troeger et Eggert (³⁷) (1896), Posner (³⁸) (1904), Sharvin et Lukin (³⁹) (1927), Snell et Weissberger (⁴⁰) (1939), observent une réaction d'addition à partir de quinone et de thiol en solution dans un solvant organique.

Burton et David (⁴¹) (1952), faisant réagir en proportion équimoléculaire

(³⁴) WICHELHAUS, *Ber.*, 1872, **5**, 248.

(³⁵) BONGARTZ, *Ber.*, 1888, **21**, 483.

(³⁶) TARBOUREICH, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, 313.

(³⁷) J. TROEGER et A. EGGERT, *J. Prakt. Chem.*, 1896, **53**, 482.

(³⁸) T. POSNER, *Ann.*, 1904, **336**, 85.

(³⁹) SHARVIN et LUKIN, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1927, **59**, 217.

(⁴⁰) J. M. SNELL et A. WEISSBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 450.

(⁴¹) H. BURTON et S. B. DAVID, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2193.

laire la benzoquinone et la cystéine en milieu acide, obtiennent la benzoquinonycystéine avec apparition d'un cycle thiazine par perte d'une molécule d'eau. Ce genre de réaction peut se réaliser au cours de la formation des mélanines et présente ainsi un certain intérêt biologique.

2^o Description d'une méthode de dosage. — Nous utiliserons la méthode de Knecht et Hibbert (⁴²) (1910). On introduit successivement dans un erlenmeyer bouchant émeri : 5 cm³ tampon citrique N, 10 cm³ P. benzoquinone N/100, 1 cm³ thiol M/100. La réaction se poursuit pendant 1 heure à l'obscurité. On dose la quinone en excès, en fin de réaction, par addition sous atmosphère de CO₂ de 15 cm³ de TiCl₃ N/100. La réduction se fait à froid en quelques minutes. On chauffe ensuite vers 60°-70° sous CO₂ pour doser l'excès de TiCl₃ par le sulfate ferrique en présence de sulfocyanure de potassium. Le virage est très net. On prépare un témoin dans les mêmes conditions.

3^o Etude de la réactivité des groupes SH en fonction du pH. — Nous allons envisager le comportement d'un certain nombre de thiols,

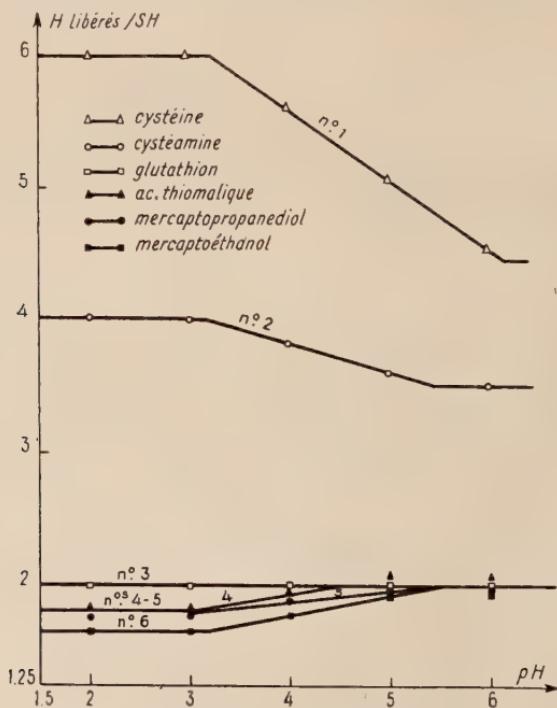
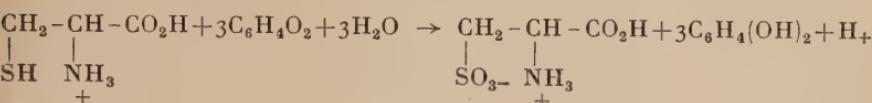


Fig. 6. — Réactivité de quelques groupes SH en fonction du pH vis-à-vis de la P. benzoquinone.

(⁴²) E. KNECHT et E. HIBBERT, *Ber.*, 1910, **43**, 3455.

dont nous connaissons déjà la réactivité vis-à-vis de l'iode et du dichlorophénol-indophénol. Nos résultats expérimentaux nous ont permis de construire les courbes 1, 2, 3, 4, 5 et 6 (fig. 6).

La cystéine HSCH₂CH(NH₂)CO₂H (courbe 1). — A pH < 3, existence d'un palier d'oxydation conduisant à la formation du dérivé sulfonique RSO₃H :



à des pH supérieurs la quantité d'hydrogène libéré décroît pour atteindre un nouveau palier au voisinage de la neutralité correspondant approximativement au dérivé sulfinique RSO₂H.

La cystéamine HSCH₂CH₂NH₂ (courbe 2). — A pH < 3, il se forme quantitativement le dérivé sulfinique RSO₂H.

Dans cette zone de pH la cystéine et la cystéamine réagissent ainsi de la même façon vis-à-vis de la P. benzoquinone et du dichlorophénol-indophénol, dont les rH sont voisins (21,4 et 24 à pH = 7,0) et qui ont leurs molécules chargées négativement.

Le glutathion (courbe 3). — Entre pH = 1 et pH = 6, le glutathion libère 2 atomes d'hydrogène par molécule : formation du dérivé RSOH, aux mêmes pH le dichlorophénol-indophénol réagissait avec le glutathion pour donner le dérivé disulfure. Précisément, ne venons-nous pas de constater que deux oxydants de rH très voisins et de même signe électrique devraient réagir de la même façon sur un même dérivé SH. Cela était vrai avec la cystéamine et la cystéine, molécules simples, de faible encombrement stérique. Mais le glutathion, dont la structure moléculaire est complexe, réagissant sur le dichlorophénol-indophénol qui présente également un encombrement moléculaire important, va être l'objet d'un certain effet stérique qui diminuera sa réactivité, tandis que vis-à-vis de la P. benzoquinone — molécule beaucoup plus simple — cet effet stérique sera moins important.

Le mercapto-2 éthanol et le mercapto-3 propanediol-1-2 (courbes 5 et 6). — Vers pH = 6, existence d'un palier correspondant à la libération de 2 atomes d'hydrogène et conduisant au dérivé sulfénique RSOH. On peut considérer que ces deux thiols ont la même réactivité que le glutathion et nous avons déjà observé, dans la même zone de pH, qu'ils avaient une aptitude réactionnelle identique vis-à-vis de l'iode et du dichlorophénol-indophénol.

L'acide thiomalique (courbe 4). — Ici encore, on peut admettre que la réactivité du groupe SH est semblable à celle du glutathion, du mercapto-éthanol et du mercapto-propanediol. Pour comprendre cette faible aptitude réactionnelle d'un composé dont la charge électrique totale de la molécule est élevée, il faut se souvenir d'une part que l'acide thiomalique présente une réactivité optimale sous forme de thiomalate à $pH = 6$ et d'autre part que le potentiel d'oxydo-réduction de la P. benzoquinone décroît rapidement au fur et à mesure que le pH s'élève.

Nous rappellerons cependant que l'oxydation de l'acide thiomalique par le dichlorophénol-indophénol conduisait, quel que soit le pH , au dérivé disulfure. Nous avions pensé que cette faible réactivité était due à un effet de répulsion entre molécules de même signe électrique. Le fait que le thiomalate présente une réactivité sensiblement supérieure avec la P. benzoquinone, sans infirmer ce point de vue, permet en outre de mettre en évidence un effet d'empêchement stérique apporté par la molécule de dichlorophénol-indophénol et abaissant l'aptitude réactionnelle de l'acide thiomalique.

De notre étude de la réactivité des thiols vis-à-vis de l'iode, du dichlorophénol-indophénol, de la P. benzoquinone, nous pouvons donc conclure que l'aptitude réactionnelle d'un groupe SH appartenant à une molécule simple dépendra à la fois :

- de la structure chimique de la molécule portant le groupe SH ;
- de la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du réactif utilisé ;
- du signe électrique des molécules en présence ;
- d'un effet d'empêchement stérique, lié à la structure moléculaire des composés présents dans le milieu réactionnel.

CHAPITRE IV

Le bleu de méthylène.

I^o Historique. — En tant que réactif chimique, le bleu de méthylène a plusieurs emplois intéressants :

Knecht et Hibbert (1910) l'ont utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction dans les dosages de quinones par $TiCl_3$. Il joue également le rôle d'indicateur red-ox dans les dosages du fer, du molybdène, des sucres, de l'acide sélénieux.

Spoehr (⁴³) (1924) met en évidence le rôle du système bleu de méthylène-leucodérivé, comme transporteur d'oxygène dans l'oxydation des hydrates de carbone par l'air.

(43) H. A. SPOEHR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1494.

W. M. Clark (44) (1925) résume les propriétés physicochimiques et biologiques du bleu de méthylène.

Strassner (45) (1910) dosait les substances réductrices des tissus vivants en laissant des fragments de tissus au contact d'un excès de bleu de méthylène, dans le vide pendant 24 heures sous toluène. Par des expériences comparatives avec l'acide thioglycolique il considérait comme principaux responsables de ce pouvoir réducteur les groupes SH.

2^o Description d'une méthode de dosage. — Avant de mettre au point une méthode nous permettant de doser un dérivé SH quantitativement et dans un temps convenable, nous avons dû étudier la réaction en fonction du pH et de la température. Tous ces essais ont été faits avec la cystéine qui, de par sa molécule simple et sa réactivité élevée, nous semblait bien convenir.

On introduit successivement dans une cuve à vide :

Témoin	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ cm}^3 \text{ tampon citrique N, pH = 3,2} \\ 15 \text{ cm}^3 \text{ bleu de méthylène N/100} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ eau distillée.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ cm}^3 \text{ tampon citrique N, pH = 3,2} \\ 15 \text{ cm}^3 \text{ bleu de méthylène N/100} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ cystéine M/20.} \end{array} \right.$
--------	---	---

On opère de la même façon à pH = 6,2. On maintient sous vide et au bain-marie à 40° pendant 1 heure. Puis on dose le bleu de méthylène en excès par TiCl₃ à 35°. Si l'on considère que la réaction complète aboutit à la formation du dérivé disulfure on observe que :

à pH = 3,2, 20 p. 100 de cystéine est oxydée en cystine ;
à pH = 6,2, 57 p. 100 de cystéine est oxydée en cystine.

La réaction apparaît plus rapide au voisinage de la neutralité. Pour améliorer le rendement, nous avons refait une série de dosages dans les mêmes conditions, en élevant la température du bain-marie à 60°-70°. Pour des pH supérieurs à 5, on obtient ainsi quantitativement le dérivé disulfure et jamais de dérivé d'un degré d'oxydation plus élevé.

La préparation et l'utilisation des réactifs impliquent un certain nombre de précautions que nous avons eu l'occasion de décrire au cours de l'étude du dichlorophénol-indophénol et de la P. benzoquinone. Nous n'y reviendrons pas.

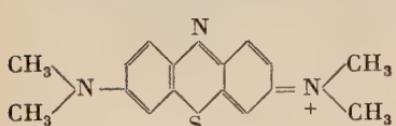
3^o Etude de la réactivité des groupes SH en fonction du pH. — Avant d'aborder l'étude de la réactivité de quelques thiols vis-à-vis du bleu de méthylène, il serait bon de donner quelques précisions sur la configuration moléculaire du bleu de méthylène sous ses formes

(44) W. M. CLARK, B. COHEN et H. D. GIBBS, *Public Health Reports*, 1925, 1017, 1131.

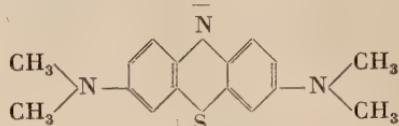
(45) STRASSNER, *Biochem. Z.*, 1910, 29, 295.

oxydée et réduite, afin de pouvoir schématiser son pouvoir oxydant d'une part sur le $TiCl_3$, d'autre part sur les dérivés SH.

a) Formes oxydée et réduite du bleu de méthylène :



Forme oxydée.



Forme réduite.

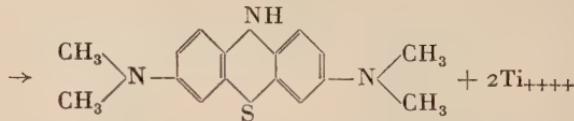
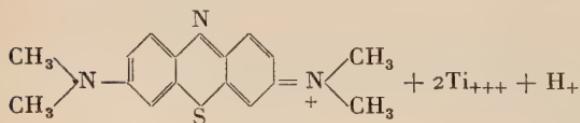
Dans la forme oxydée, l'azote terminal a une valence polaire distincte comparable à celle de l'ion ammonium ; sous forme de cation le bleu de méthylène forme plusieurs sels intéressants.

Par réduction, ce colorant donne un leucodérivé : la valence polaire de l'azote terminal est détruite et en même temps un anion est créé à l'azote médian, comme dans le cas des indophénols.

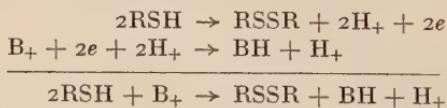
La réaction d'oxydo-réduction peut être schématisée :



La réduction du bleu de méthylène par $TiCl_3$ se fera selon l'équation :



Et l'action des dérivés SH sur ce colorant se décomposera ainsi :



b) Etude de la réactivité de la cystéine, cystéamine, mercaptoéthanol, acide thiomalique. — Nous avons groupé dans un même paragraphe les résultats concernant 4 thiodérivés, choisis en fonction de leurs caractères propres, c'est-à-dire ayant chacun, *a priori*, une aptitude réactionnelle différente comme nous avons pu le mettre en évidence au cours de notre étude sur l'iode, le dichlorophénol, la P. benzoquinone.

Ainsi nous avons successivement fait réagir selon la technique décrite dans le paragraphe précédent :

- la cystéine, dont l'aptitude réactionnelle est particulièrement élevée à des $pH < 3$;
- la cystéamine, présentant une réactivité moins grande et sensiblement constante entre $pH = 2$ et $pH = 8$;
- le mercaptoéthanol dont la réactivité est encore plus faible aux pH acides, mais atteint un maximum au voisinage de la neutralité ;
- l'acide thiomalique, dont l'aptitude réactionnelle très élevée vers $pH = 6$ avec l'iode, est très faible avec le dichlorophénol-indophénol et prend une valeur intermédiaire avec la P. benzoquinone pour les raisons que nous avons données.

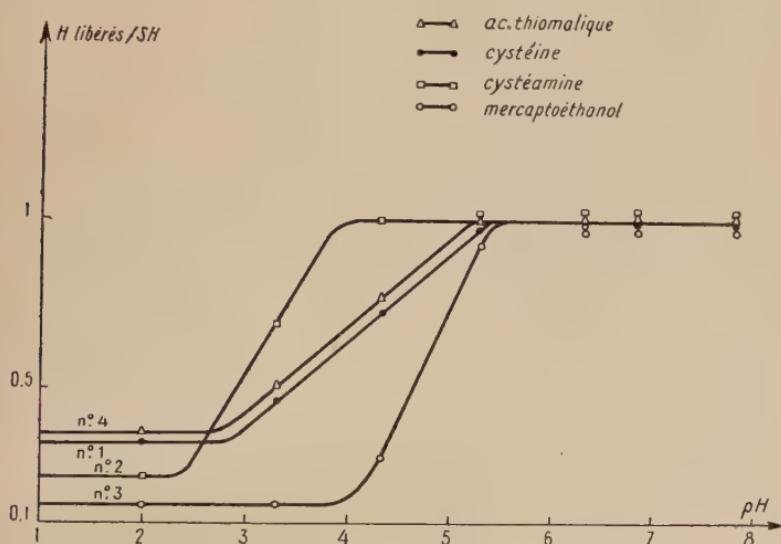


Fig. 7. — Réactivité de quelques groupes SH en fonction du pH vis-à-vis du bleu de méthylène.

L'examen des courbes (fig. 7, courbes 1, 2, 3 et 4) établies à partir de nos résultats expérimentaux permet de noter :

— à des $pH < 3$ une très faible réactivité de tous les dérivés SH. Le dérivé disulfure étant obtenu avec un rendement compris entre 17 et 35 p. 100 ;

— à des $pH > 5$, tous les dérivés étudiés ont la même aptitude réactionnelle, on obtient quantitativement pour chacun de ces thiols, le dérivé disulfure correspondant.

Comment interpréter un semblable comportement ?

Je pense qu'il faut rappeler que le bleu de méthylène a un $rH = 14,4$, c'est-à-dire à peine supérieur aux rH apparents des dérivés sulfhydrylés compris entre 11 et 13. La réaction d'oxydo-réduction entre des composés de rH aussi proches, si elle est encore possible, ne présente plus pour

chaque dérivé SH une spécificité telle que nous l'avions observée avec des oxydants de $rH = 22$ ou 24 et suffit à expliquer la faible réactivité de tous les thiols vis-à-vis du bleu de méthylène.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

L'iodacétate de sodium.

1^o Historique. — L'acide monochloracétique a été découvert par Leblanc (⁴⁶) (1844) ; l'acide monobromacétique par Perkin et Duppa (⁴⁷) (1858) ; l'acide monoiodacétique fut préparé en 1859 par ces deux derniers auteurs. Les propriétés physiologiques remarquables de ces corps sont restées 70 ans ignorées. Cayrol (⁴⁸) (*Thèse Sciences*, 1933) donne un bref aperçu de leur grande aptitude réactionnelle en milieu étendu.

Ces acides et leurs sels peuvent former des complexes avec des bases organiques telles que la pyridine ou la strychnine. Ces complexes ont été étudiés par Hans Thacker Clarke (^{48 bis}) (1910) et par L. Genevois et G. Mandillon (1935).

L'acide monoiodacétique a surtout été étudié par des auteurs étrangers :

E. Lundsgaard (1930) a montré que la fermentation alcoolique de la levure, aussi bien que la fermentation lactique du muscle, étaient inhibées par des concentrations très faibles en acide monoiodacétique, de l'ordre de N/2 000.

P. Cayrol et L. Genevois (1931) s'étant attachés à l'étude de l'acide monobromacétique étaient les premiers à montrer son rôle inhibiteur dans la fermentation alcoolique.

Lohmann (^{48 ter}) (1931) étudie l'inhibition de la glyoxalase par l'acide iodacétique.

F. Dickens (⁴⁹) (1933) montre que dans des conditions de pH et de température définies, l'acide iodacétique réagit bien avec les grou-

(⁴⁶) LEBLANC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1844, **10**, 212.

(⁴⁷) PERKIN et DUPPA, *Chem. Soc. Quart. Journ.*, **11**, 122.

(⁴⁸) P. CAYROL, *Thèse Sci. Bordeaux*, 1934.

(^{48 bis}) H. T. CLARKE, *Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1416.

(^{48 ter}) K. LOHMANN, *Biochem. Z.*, 1931, **236**, 444.

(⁴⁹) F. DICKENS, *Biochem. J.*, 1933, **27**, 1141.

pes SH, en particulier avec le glutathion et la cystéine suivant la réaction :



L. Rapkine (1933), étudiant la vitesse de la réaction de la cystéine en fonction du pH et de la température, établit les relations suivantes :

TABLEAU IV

pH	5,6	6,3	7,02	7,53	8,36
Vitesse	0,14	0,28	1	1,4	2,1

Vitesse de la réaction cystéine-iodacétate en fonction du pH pour une température de 45° ; en prenant la vitesse à pH = 7 égale à l'unité, cette réaction rend compte de la production d'une molécule d'IH pour chaque molécule de cystéine et d'acide iodacétique.

Michaelis et Schubert (50) (1934) ont déterminé les vitesses relatives de la réaction $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$, groupe SH pour la cystéine et l'acide thioglycolique. Ces auteurs mettaient en évidence que tous les dérivés sulphydrylés ne réagissent pas avec la même facilité que la cystéine.

Smythe (51) (1936) — à partir des observations faites par Hellerman, Perkins et Clark (52) (1933) établissant que l'activité de l'uréase dépend de la présence de groupes SH qui ne sont cependant pas bloqués par l'iodacétate — entreprend, sur des dérivés SH de structures connues, l'étude comparée de l'action de l'iodacétate et de l'iodacétamide :

— L'éthylmercaptop est très peu bloqué par l'un ou l'autre de ces iodocomposés, même à pH = 8,3 et à 37°. C'est un exemple de dérivé SH qui donne une bonne réaction au nitroprussiate et qui est rapidement oxydé par des oxydants comme l'iode, mais qui ne réagit que très lentement avec l'iodacétate.

— Le phénylmercaptop réagit très rapidement mais il est difficile de donner des résultats à cause de l'insolubilité de ce composé.

— La thiourée réagit lentement.

Hagen (1956) soumettant des souris à un rayonnement radioactif, observa que l'iodacétate sensibilisait les souris aux radiations. Il étudia

(50) L. MICHAELIS et M. P. SCHUBERT, *J. Biol. Chem.*, 1934, **106**, 331.

(51) C. V. SMYTHE, *J. Biol. Chem.*, 1936, **114**, 601.

(52) L. HELLERMAN, M. E. PERKINS et W. M. CLARK, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1933, **19**, 855.

systématiquement le rôle plus ou moins protecteur d'un grand nombre de dérivés sulfhydrylés.

La mesure de la vitesse de réaction de ces différents thiols avec l'iodacétate permet de déduire que ceux qui réagissent rapidement avec l'iodacétate sont de bons protecteurs et ceux qui réagissent lentement sont inactifs.

2^o Ionisation des thiols, mesure des constantes de dissociation. — Avant d'entreprendre l'étude des SH enzymatiques, il était nécessaire de connaître les facteurs susceptibles d'influencer la réaction de carboxyméthylation. Comme nous venons de le voir, peu d'études cinétiques de cette réaction — appliquée à un groupe fonctionnel donné dans un composé simple dont les structures sont choisies systématiquement différentes — ont été faites et seulement quelques tentatives de conclusions, quant aux mécanismes et aux facteurs affectant la vitesse de la réaction, peuvent être tentées dans certains cas.

Les constantes d'ionisation des groupes SH dans les protéines revêtent une certaine importance depuis que l'on sait que beaucoup de réactions ont lieu à partir d'ions mercaptans RS₋ qui sont hautement nucléophiles, plutôt que par des réactions de groupes SH non dissociés. La proportion de RS₋ présents pour un pH donné dépend évidemment du pK (SH) du groupe thiol. Le pK étant le logarithme négatif de la constante d'ionisation acide d'un groupe fonctionnel. Il devenait donc intéressant de connaître les pK (SH) des différents thiols qui vont réagir avec l'iodacétate.

TABLEAU V

Dérivés sulfhydrylés	pK (SH) (Calvin)	pK (SH) (nous)
Cystéamine	8,6	8,6
Cystéine	8,3	8,6
Glutathion	8,7	8,7
Mercaptopropanediol . .		9,4
Mercaptoéthanol . . .	9,5	9,5
Ac. thioglycolique . . .	10,7	10,35
Ac. thiomalique . . .		10,75

Nos résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus nous permettent d'une part de retrouver dans leur ensemble les valeurs des pK (SH) donnés par Calvin (⁵³) (1954) et d'autre part de constater dès mainte-

(⁵³) M. CALVIN, *Glutathione*, Acad. Press, New York, 1954, 9.

nant l'influence importante qu'un groupe oxhydrile ou carboxyle peut avoir sur la valeur de la constante d'ionisation d'un groupe SH présent dans une même molécule.

3^o Etude de la vitesse de réaction des groupes SH avec l'iодacétate de sodium. — En abordant l'étude de la réaction des groupes thiols sur l'iодacétate, nous avons d'abord cherché à mettre au point une méthode colorimétrique :

— qui, d'une part, nous permettrait de suivre la vitesse de la réaction dans des conditions de pH et de température bien définies pour des dérivés sulfhydrylés, en solution simple, dont les structures moléculaires seraient choisies systématiquement différentes ;

— dont la sensibilité, d'autre part, pourrait être considérablement augmentée pour permettre l'étude de cette réaction avec les SH de protéines enzymatiques à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-8} molécules dans la prise d'essai.

Une méthode colorimétrique capable de déceler des quantités d'iode aussi faibles semblait réalisable en utilisant la grande intensité de la coloration donnée par l'empois d'amidon. C'est dans ce sens que nous avons entrepris nos recherches.

Avant les travaux de Hagen — qui n'étaient pas encore connus lorsque nous avons commencé cette étude — il était admis d'écrire la réaction des dérivés SH sur l'iодacétate, de la manière suivante :



En déplaçant quantitativement l'iode de l'acide iodhydrique formé, nous avions la possibilité de doser directement le dérivé sulfhydryl. Nous avons étudié ce déplacement à partir d'une solution d'iodure de potassium N/1 000, acidifiée par HCl N. Une solution de nitrite de sodium à 20 p. 100 fut d'abord utilisée. La coloration bleue obtenue après addition d'empois d'amidon à 1 p. 100 n'est pas stable. L'intensité de l'absorption sur la longueur d'onde de 580 m μ diminue progressivement, assez rapidement au début, puis plus lentement. Le bleu franc de l'empois d'amidon vire au bleu-violet.

Dans ces conditions, il ne nous a pas été possible d'établir une méthode de dosage. Nous avons alors utilisé l'eau oxygénée concentrée à la place du nitrite : la coloration bleue, apparue après l'addition de l'empois d'amidon, atteignait un maximum d'intensité au bout de 1 heure et restait stable 1 à 2 heures, ce qui nous permettait de faire les mesures colorimétriques avec une marge de sécurité suffisante.

Nous ne développerons pas ici davantage cette méthode destinée au dosage des groupes SH dans les protéines. Mais il nous a semblé utile d'en donner le principe afin de pouvoir préciser le sens de notre recherche.

a) **Conditions de réaction.** — Pour étudier la réaction de carboxyméthylation avec des dérivés sulphydrilés simples, nous nous sommes placés dans des conditions nous permettant d'avoir des vitesses de réaction suffisamment étaillées. Plusieurs facteurs interviennent :

— La température : nous avons opéré à la température ambiante égale à 20°.

— Le pH : le milieu réactionnel était tamponné à pH = 7,3 par une solution de tampon phosphate M/5. Nous avons choisi un pH voisin de la neutralité, parce qu'il nous a semblé particulièrement bien convenir à l'étude des SH des protéines.

— La concentration en réactifs : la concentration initiale de l'iodacétate dans le mélange était M/80, celle de la fonction SH M/800. La réaction pour être quantitative doit au moins correspondre à un rapport $\frac{\text{iodacétate}}{\text{thiol}}$ en micromoles R = 10, c'est précisément ce rapport qui nous a donné un également satisfaisant des différents temps de demi-réaction que nous avions à mesurer.

b) **Etablissement de la gamme d'étalonnage.** — La gamme étalon était constituée de la manière suivante : dans quatre tubes propres et calibrés on ajoute en agitant après chaque addition :

TABLEAU VI

Tubes n° ...	1	2	3	4
ICH ₂ CO ₂ Na M/40 (en cm ³)	2	2	2	2
Tampon phosphaté M/5 pH = 7,3 (en cm ³) .	1	1	1	1
IK M/200 (en cm ³)	0,25	0,5	0,75	1
Eau distillée (en cm ³).	0,75	0,5	0,25	0
HCl 5N (en cm ³)	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ O ₂ 110 vol. (en cm ³)	0,5	0,5	0,5	0,5
Densité optique × 1 000.	104	210	325	418
Concentration finale en iodé (en µeq/l). . . .	250	500	750	1 000

Sur une prise d'essai de 2 cm³ placée dans une petite cuve de 1 cm d'épaisseur et bouchant émeri, on fait les mesures de densité optique au spectrophotomètre de Jobin et Yvon sur une longueur d'onde de 445 mµ correspondant au maximum de l'absorption. Le témoin était

préparé dans les mêmes conditions, en remplaçant IK M/200 par une quantité correspondante d'eau distillée. L'absorption du témoin est généralement négligeable. L'iodacétate est stable au moins 1 heure et il faut attendre plusieurs heures pour voir apparaître une légère coloration jaune correspondant à un début d'hydrolyse du réactif. Mais le dosage étant réalisé dans la première demi-heure, cette libération d'iode tardive par hydrolyse du réactif ne gêne pas.

Les quatre points ainsi déterminés se trouvent placés sur une même ligne droite, vérifiant la loi de Beer-Lambert et établissant une proportionnalité entre la concentration en iode déplacé de l'iodure et les intensités d'absorption mesurées. Dans ces conditions, nous avons mesuré à pH = 7,3 à 20°, la vitesse avec laquelle diverses molécules, portant le groupe thiol, réagissent sur l'iodacétate en grand excès ; la vitesse était mesurée par le temps de demi-réaction d'une solution M/800 du thiodérivé réagissant sur l'iodacétate M/80. La carboxyméthylation était suivie par oxydation en milieu acide, par l'eau oxygénée, des ions iodures formés :

— D'une part, l'acidification arrête l'action de l'iodacétate à pH < 5 en effet le blocage des SH n'a plus lieu.

— D'autre part les groupes thiols encore présents dans le milieu réactionnel sont oxydés par l'eau oxygénée et deviennent ainsi incapables de réagir sur l'iode libéré.

On dose colorimétriquement l'iode apparu, au spectrophotomètre de Jobin et Yvon sur la longueur d'onde de 445 mμ, ce qui permet de doser 1 μmole d'iode dans 2 cm³ du mélange (densité optique = 0,210).

c) Etude des vitesses de réaction de quelques dérivés thiols. — Les temps de demi-réaction étant en minutes et les pK en unités scörensen, nous avons pu établir le tableau suivant :

TABLEAU VII

Dérivés sulfhydrylés	Temps de 1/2 réaction pH = 7,3	pK (SH)	Temps de 1/2 réaction pH = 8,5
HSCH ₂ CH ₂ NH ₂ . . . : HSCH ₂ — CH — CO ₂ ⁻ . . . : NH ₃ + Glutathion : HSCH ₂ CHOHCH ₂ OH : HSCH ₂ CH ₂ OH : HSCH ₂ CO ₂ ⁻ : —O ₂ CCH ₂ CHCO ₂ ⁻ : SH	3 4 7 35 60 360 420	8,6 8,6 8,7 9,4 9,5 10,35 10,75	30 secondes 3 5 40 60

La valeur des temps de demi-réaction à $pH = 7,3$ est, en première approximation, proportionnelle à la concentration en ions RS_- :



Pour avoir la certitude que ce sont bien les ions RS_- qui réagissent et non les groupes RSH non dissociés, nous avons mesuré les temps de demi-réaction à un pH différent. Les résultats obtenus à $pH = 8,5$, portés dans la colonne de droite du tableau VII, nous permettent de vérifier que les temps de demi-réaction sont encore proportionnels aux concentrations en ions RS_- . On peut donc affirmer que lorsque l'on fait varier le pH du milieu réactionnel, le temps de demi-réaction pour un composé de pK (SH) donné est :

- pratiquement instantané pour un $pH \geq pK_{SH}$;
- de l'ordre de quelques minutes pour un $pH = pK_{SH} - 1$;
- de l'ordre de l'heure pour un $pH = pK_{SH} - 2$;
- de l'ordre de 6 à 7 heures pour un $pH = pK_{SH} - 3$, de ce fait difficilement mesurable.

Les thiols vont réagir sur l'iodacétate dans des conditions bien définies : la vitesse de la réaction sera étroitement liée au pH du milieu.

Hagen (1956), étudiant le même phénomène, faisait réagir :

$1\text{ cm}^3 ICH_2CO_2Na M/10$ dans un tampon phosphaté $M/15$ à $pH = 7,4$;
 1 cm^3 thiol $M/10$ dans un tampon phosphaté $M/15$ à $pH = 6,6$.

Le pH final étant égal à 7,0.

La carboxyméthylation était interrompue par addition de $0,2\text{ cm}^3 HCl N$, et le SH dosé iodométriquement. Mais par quelle méthode ? L'auteur ne le précise pas. On peut penser qu'aux concentrations utilisées, le thiol n'ayant pas réagi sur l'iodacétate était dosé directement à l'iode. Nous connaissons maintenant la précision de ce dosage.

De plus, il faut noter que la concentration finale en corps réagissant est $M/20$. Le tampon $M/15$ se trouve dans ces conditions très insuffisant pour maintenir le pH stable, d'autant plus que les concentrations en SH étant élevées, la proportion d'IH libéré sera importante. La vitesse de la réaction thiol-iodacétate étant étroitement liée à la valeur du pH du milieu réactionnel, comme nous avons pu le montrer, les résultats obtenus par Hagen ne pouvaient être qu'approchés et la mise au point d'une technique précise s'imposait.

CHAPITRE II

Le fluoro-1 dinitro-2-4 benzène.

1^o Historique. — Les composés du type halo-1 dinitro-2-4 benzène ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux, mettant en relief la grande réactivité du dérivé fluoré.

B. C. Saunders (54) (1934) étudia en milieu alcalin la réaction du glutathion sur le chloro-1 dinitro-2-4 benzène. Le groupement NH₂ ne réagit pas dans ces conditions, ou très lentement.

F. Sanger (55) (1945), envisageant l'action du dinitrochlorobenzène sur les groupes NH₂ des aminoacides, montre qu'à la température ambiante, la réaction n'a pas lieu, confirmant ainsi l'observation de Saunders. Si l'on chauffe, on obtient facilement une substitution sur le groupe NH₂, mais avec les protéines, le chauffage provoque un début d'hydrolyse, et la technique n'est pas utilisable.

Le fluoro-1 dinitro-2-4 benzène réagit très facilement à froid, aussi bien sur les groupes SH que sur les groupes NH₂. La réaction n'a pas été étudiée clairement avec les groupes SH. En milieu bicarbonaté, agité régulièrement pendant 2 heures à la température ambiante, Sanger observe la réaction avec les fonctions aminées de tous les aminoacides, ainsi qu'avec les groupes ω de la lysine, histidine, tyrosine, arginine et cystéine.

H. Zahn et K. Taumann (56) (1954) constatent qu'à pH < 5,5 seul le SH de la cystéine réagit avec le fluoro-1 dinitro-2-4 benzène, permettant un dosage spécifique du groupe SH, indépendamment des groupes NH₂.

2^o Description d'une méthode de dosage. — Pour étudier la réaction des dérivés sulfhydrylés avec le fluorodinitrobenzène, nous nous sommes placés tout d'abord en milieu alcalin, afin de nous trouver dans les conditions décrites par Sanger. Dans un erlenmeyer bouchant émeri on ajoute :

10 cm³ de dinitrofluorobenzène M/100 en solution dans l'alcool absolu,
10 cm³ de cystéine M/1 000 ;

une quantité de CO₃HNa suffisante pour amener le pH du milieu réactionnel à 8,5-9.

Le mélange est soumis à une agitation magnétique régulière, à la température ambiante pendant 2 heures. On chasse ensuite l'alcool au bain-marie à 30° ou 40° et sous vide. La solution aqueuse alcaline ainsi obtenue est extraite 3 fois par 20 cm³ d'éther : l'excès de réactif passe ainsi dans la phase éthérrée.

Nous nous trouvons donc en présence :
d'une phase aqueuse contenant le dérivé disubstitué de la cystéine :



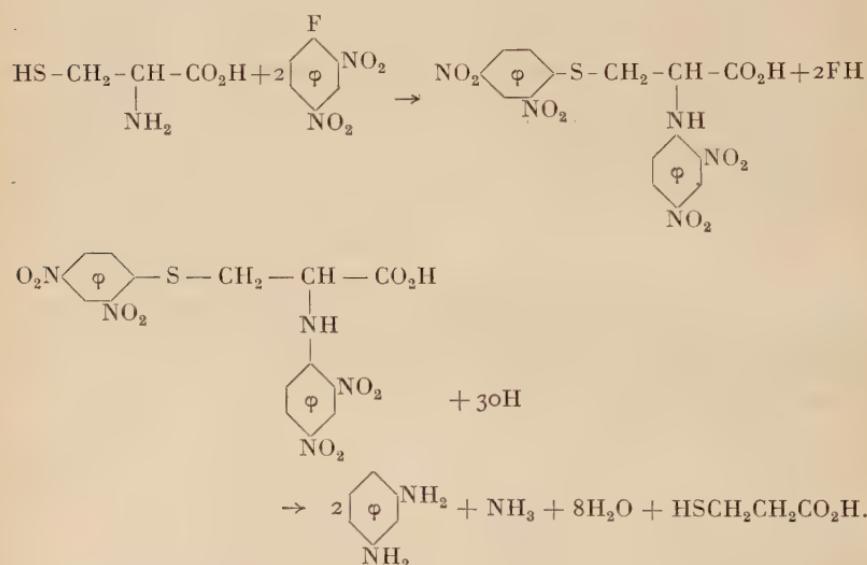
d'une phase éthérrée contenant l'excès de fluorodinitrobenzène.
Deux possibilités s'offraient à nous :

(54) B. C. SAUNDERS, *Biochem. J.*, 1934, **28**, 1977.

(55) F. SANGER, *Biochem. J.*, 1945, **39**, 507.

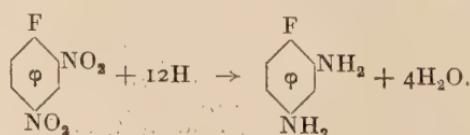
(56) H. ZAHN et K. TAUMANN, *Z. Naturforsch.*, 1954, **96**, 518.

a) Le dosage du dérivé substitué dans la phase aqueuse. — On acidifie par HCl 4 N pour amener le milieu réactionnel à un pH voisin de 1. On réduit la combinaison cystéine-dinitrobenzène par le TiCl₃ N/100 en excès à l'ébullition pendant 2 minutes. L'excès de TiCl₃ est titré ensuite par le (SO₄)₃Fe₂ N/100 en présence de SCN_K à 10 p. 100 selon la technique déjà décrite pour le dosage des quinones. Rappelons simplement que les réactifs sont conservés dans des burettes automatiques sous CO₂ et précisons que la solution de fluorodinitrobenzène doit être renouvelée tous les jours. Il est nécessaire de préparer un témoin, dans les mêmes conditions, en remplaçant les 10 cm³ de cystéine M/1 000 par 10 cm³ eau distillée, afin de pouvoir tenir compte de l'altération du réactif au cours des 2 heures de réaction :



30 atomes d'hydrogène sont donc nécessaires pour réduire le dérivé disubstitué, correspondant à 1 molécule de cystéine.

b) Le dosage du fluorodinitrobenzène en excès dans la phase étherée. — On chasse l'éther sous vide au bain-marie à 30° ou 40°. Le résidu est redissous dans 25 cm³ d'alcool absolu. Sur une prise d'essai de 5 cm³ acidifiée par 2 cm³ HCl 4 N, on dose le fluorodinitrobenzène par TiCl₃ N/100 en excès. La réduction se fait à l'ébullition pendant 2 minutes :



Le réactif consomme 12 atomes d'hydrogène par molécule comme le veut la théorie.

Le dosage de l'excès de réactif dans la phase éthérée permet de vérifier par différence, les résultats obtenus en dosant directement le thiol substitué dans la phase aqueuse.

3^o Etude de la réaction en fonction du pH. — Nous nous sommes volontairement limités à l'étude de 2 thiodérivés, dont la réactivité vis-à-vis de l'iodacétate par exemple était tellement différente qu'il nous a semblé intéressant d'étudier leur comportement vis-à-vis du dinitrofluorobenzène : la cystéine et l'acide thiomalique.

Nous avons dû également limiter notre étude en fonction du pH, dans une zone comprise entre $pH = 6,4$ et $pH = 9$. En milieu acide, en effet, le dérivé substitué devient bien extractible par l'éther et ne peut plus être séparé comme précédemment de l'excès de réactif.

Nous avons fait réagir à $pH = 8,5$, 7,4 et 6,4, d'une part la cystéine, d'autre part l'acide thiomalique sur le fluorodinitrobenzène dans les conditions décrites antérieurement. Nous avons refait ces dosages plusieurs fois et les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessous correspondent à la moyenne des résultats trouvés dans chaque cas.

TABLEAU VIII

<i>pH</i>	6,4		7,4		8,5	
	Cystéine	Thio-malate	Cystéine	Thio-malate	Cystéine	Thio-malate
Phase aqueuse μmol de DNFB combiné . . .	9,5	9,4	19,5	9,5	19,5	9,7
Phase éthérée μmol de DNFB en excès . . .	90	90,3	79	90	80	89,5

Entre $pH = 7$ et $pH = 9$, le fluorodinitrobenzène réagit donc à la fois sur les groupes SH et NH₂ de la cystéine. L'acide thiomalique, ne possédant pas de fonction NH₂ dans sa molécule, ne réagit que par le groupe thiol.

A des $pH < 7$ — à $pH = 6,4$ notamment — le fluorodinitrobenzène devient un réactif spécifique des groupes SH = cystéine et acide thiomalique ont respectivement le même comportement.

Zahn et Taumann avaient observé qu'à $pH < 5,5$, seul le groupe SH de la cystéine réagissait. Nous avons refait l'expérience à $pH = 6,4$,

c'est-à-dire à une unité de pH supérieur et la réaction est encore caractéristique du groupe thiol. Si en elle-même l'amélioration apportée peut paraître minime, il n'en est pas moins vrai qu'elle présente un progrès intéressant pour l'application de cette méthode à l'étude des SH des protéines. Celles-ci en effet floquent à des pH voisins de leur point isoélectrique généralement compris entre 4 et 5. Le fait de pouvoir réaliser le dosage à un pH voisin de la neutralité donne donc à cette technique des possibilités intéressantes.

TROISIÈME PARTIE

Application de la méthode de carboxyméthylation à l'étude de la réactivité et au dosage des groupes SH de la déshydrogénase alcoolique de la levure (ADH).

1^o Historique. — Bien que depuis quelques années nos connaissances sur la chimie du soufre dans les protéines se soient considérablement enrichies de données nouvelles, elles n'en demeurent pas moins toujours très limitées. L'insuffisance des méthodes analytiques employées jusqu'à présent en est la principale raison.

La détermination du nombre de fonctions SH dans une protéine présente en elle-même une certaine importance, mais elle permet surtout de mieux connaître le rôle de ces groupes thiols et leur réactivité propre. Cecil et MacPhee (1959) résument les travaux effectués ces dernières années sur quelques protéines : la déshydrogénase du phospho-3 glycéraldéhyde du muscle contiendrait selon les auteurs, de 11 à 14 groupes SH par molécule, dont 2 à 3 participeraient à des réactions d'acétyltransfert. L'enzyme de la levure ne contiendrait que 4 à 6 groupes SH. La papaïne étudiée par Finkle et Smith (⁵⁷) (1958) posséderait un groupe SH réactionnel par molécule de protéine, mais le mécanisme d'action n'est pas connu. Le rôle des groupes SH de la mercaptalbumine, de l'ovalbumine et de la β -lactoglobuline reste également à découvrir.

(⁵⁷) B. J. FINKLE et E. L. SMITH, *J. Biol. Chem.*, 1958, **230**, 669.

La déshydrogénase de la levure ou ADH a été particulièrement étudié :

Negelein et Wulff (58) (1937) au laboratoire de O. Warburg, isolèrent l'enzyme à l'état cristallisé.

H. Theorell et R. Bonnichsen (59) (1951) émettent l'hypothèse que le DPN_+ nucléotide diphosphate à nicotinamide se combine avec l'ADH par les groupes SH de la protéine.

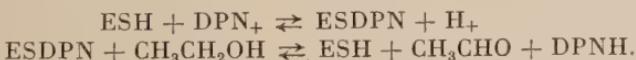
G. Barron et S. Levine (60) (1952) observent que l'addition de DPN_+ à l'ADH protège l'enzyme d'une inhibition par l'iodosobenzoate et l'iodacétamide.

F. L. Hoch et B. L. Vallee (61) (*Sulfur in proteins*, 1959) dosaient les SH de l'ADH par une méthode ampérométrique utilisant les ions Ag_+ , et par la méthode de P. D. Boyer au parachloromercuribenzoate (P. C. M. B.). Ils observent que l'addition de DPN_+ , ou d'éthanol, ou des deux à la fois, à la protéine avant le dosage des groupes SH ne modifie en rien les résultats.

Ceci est en accord avec les travaux de Velick (62) (1953) sur la déshydrogénase du phospho-3 glycéraldéhyde. L'auteur observe que le complexe enzyme P. C. M. B., qui peut être cristallisé, inhibe complètement l'activité de l'enzyme, laquelle est entièrement rétablie par addition de cystéine. Le fait d'introduire le DPN_+ avant l'inhibiteur ne change rien aux résultats. L'enzyme inhibé par contre est incapable de fixer le DPN_+ .

K. Wallenfels et H. Sund (63) (*Sulfur in proteins*, 1959), utilisant la méthode de P. D. Boyer au P. chloromercuribenzoate, ont repéré jusqu'à 36 groupes SH dans la molécule d'ADH.

Il est difficile de concevoir que tous ces groupes participent à une réaction enzymatique. En fait, selon ces auteurs, 4 ou 5 groupes SH réagiraient seulement sur le DPN_+ , au cours de la réaction engendrant l'acétaldéhyde à partir de l'éthanol. Si ESH désigne l'enzyme, DPN_+ le coenzyme oxydé (porteur d'une charge positive sur le noyau pyridinique), la suite des réactions serait :



(58) E. NEGELEIN et H. J. WULFF, *Biochem. Z.*, 1937, 289, 436; 290, 445; 293, 351.

(59) H. THEORELL et R. K. BONNICHSEN, *Acta Chem. Scand.*, 1951, 5, 329.

(60) E. G. S. BARRON et S. LEVINE, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1952, 41, 175.

(61) F. L. HOCH et B. L. VALLEE, *Sulfur in Proteins*, Acad. Press, New York, 1959, 245.

(62) S. F. VELICK, *J. Biol. Chem.*, 1953, 203, 563.

(63) K. WALLENFELS et H. SUND, *Sulfur in Proteins*, Acad. Press, New York, 1959, 215.

Ces réactions sont réversibles, non seulement l'acétaldéhyde, mais encore des aldéhydes supérieurs divers (propyliques, isobutyliques, méthyl-3 et méthyl-2 butylique) sont réduits en alcools correspondants ; l'acétone, la méthyléthylcétonne donnent physiologiquement les alcools secondaires correspondants.

La réactivité chimique des groupes SH des protéines jusqu'à présent était essentiellement suivie par la réaction de P. D. Boyer (1954). L'auteur utilise l'augmentation de l'absorption à 250 m μ qui a lieu quand le P. chloromercuribenzoate réagit pour donner un mercaptide. La méthode a été utilisée avec les protéines, mais on peut se trouver en présence d'autres groupes absorbant à 250 m μ , qui rendent le dosage difficile. De plus, tous les groupes thiols réagissent avec une vitesse voisine sur le P. chloromercuribenzoate. D'autres moyens de différenciation plus sensibles et plus sélectifs, notamment l'application de la réaction de carboxyméthylation, devraient nous permettre de tenter une étude de la vitesse de réaction des divers SH portés par une molécule protéique. Nous nous proposons dans cette troisième partie, d'étudier dans ce sens la déshydrogénase alcoolique de la levure.

2^o Choix d'une méthode de dosage. — En abordant l'étude de la réaction des dérivés sulfhydrylés en solutions simples, sur l'iodacétate, nous avions cherché à mettre au point une méthode colorimétrique.

Nous rappelons brièvement la technique précédemment décrite : à la température de 20°, en présence d'un tampon phosphate M/5 à pH = 7,3, on fait réagir une solution de thiol sur l'iodacétate en excès, la réaction est la suivante :



Après acidification du milieu par HCl N, on déplace quantitativement l'iode de l'acide iodhydrique formé, par addition d'H₂O₂ à 110 volumes.

Pour appliquer cette méthode à l'étude des SH de la déshydrogénase alcoolique de la levure, il nous a fallu augmenter la sensibilité de la réaction, en faisant un dosage colorimétrique de l'iode apparu, en présence d'empois d'amidon. Notre premier souci a été de nous assurer qu'il y avait bien une proportionnalité entre les concentrations en iode déplacé à partir de l'iодure et les intensités d'absorption mesurées.

3^o Etablissement d'une courbe d'étalonnage. — Dans six tubes propres et calibrés bouchant émeri, on ajoute successivement :

TABLEAU IX

N° des tubes	1	2	3	4	5	6
Tampon phosphate M/5 pH = 7,3.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Pyrophosphate de sodium M/500 .	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1
ICH ₂ CO ₂ Na M/50	1	1	1	1	1	1
IK M/2 000 dans pyrophosphate M/500	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
HCl N	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
H ₂ O ₂ 110 vol.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Empois d'amidon 1 p. 100.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\mu\text{eq. IK}/5 \text{ cm}^3$	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
Divisions du Meunier	0	0	20	39	65	87

La coloration est observée à l'électrophotomètre de Meunier en lumière monochromatique sur la longueur d'ondes de 589 μm : raie jaune du sodium. Les mesures ont été faites après 1 heure de réaction, temps nécessaire pour que la coloration atteigne un palier qui reste stable 1 à 2 heures.

En portant en abscisses les divisions de Meunier et en ordonnées les $\mu\text{eq. IK}/5 \text{ cm}^3$, on obtient une droite : la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée. Un dosage colorimétrique par cette méthode sera donc possible, mais la droite obtenue ne passe pas par l'origine et coupe l'axe des ordonnées. En se reportant au tableau ci-dessus, on s'aperçoit qu'il faut introduire 0,4 cm^3 d'IK M/2 000 dans les 5 cm^3 du mélange pour obtenir une coloration dont l'absorption soit mesurable. Ceci est probablement dû à la présence de traces de réducteurs dans l'eau. Bien que cet inconvénient ne soit pas une cause suffisante pour rendre la technique inutilisable, nous avons préféré y remédier en prenant arbitrairement pour témoin le tube n° 3 dont la faible absorption nous conduira à un dosage colorimétrique par différence.

Dans ces conditions, par addition de quantités croissantes d'IK M/2 000 dans les 5 cm^3 du mélange, nous avons mesuré les absorptions suivantes :

TABLEAU X

Prises d'IK $\mu\text{eq.}/5\text{ cm}^3$	Densité optique (D_0) en divisions du Meunier	Rapport $D_0/\mu\text{eq.}$
0,05	21	420
0,10	45	450
0,15	67	446
0,20	96	480
0,25	115	460
0,30	141	470
0,35	164	468

A partir de ces résultats il nous a été possible de tracer une droite (fig. 8) passant par l'origine et présentant une pente telle que le rapport $\frac{D_0}{\mu\text{eq.}} = 460$ corresponde à la moyenne des valeurs trouvées, exception faite de la première mesure présentant un résultat aberrant.



Fig. 8. — Courbe étalon d'une solution d'IK.

4° **Etude de la vitesse de réaction des groupes SH avec l'iota-cétate de Na.** — I) Cas de la cystéine en solution simple. — Avant d'entreprendre l'étude de la vitesse de réaction des groupes SH de la déshydrogénase alcoolique de la levure, par la technique à l'empois d'amidon

décrise précédemment, il nous a semblé utile d'étudier par la même méthode la vitesse de réaction de la cystéine sur l'iodacétate de sodium, dans les mêmes conditions de concentration et de pH.

a) *Conditions expérimentales.*

TABLEAU XI

	Témoin	Essai
Tampon phosphaté M/5 compris entre pH 7,2 et 8,6	I	I
Iodacétate M/50.	I	I
IK M/2 000	0,4	0,4
Cystéine M/2 000 dans sol. de pyrophosphate M/500	0	0,8
Sol. de pyrophosphate M/500	0,8	0
HCl N.	0,8	0,8
H ₂ O ₂ 110 vol.	0,5	0,5
Empois amidon 1 p. 100	0,5	0,5

b) *Résultats.*

La vitesse était mesurée par le temps de 1/2 réaction.

TABLEAU XII

pH	7,2	7,7	8,2	8,6
Temps de 1/2 réaction en minutes	20	6	2	0,30

Entre $pH = 7,2$ et $pH = 8,2$ la proportion d'ions RS_- augmente d'une puissance de 10, tandis que le temps de 1/2 réaction passe de 20 minutes à 2 minutes.

A $pH = 8,6 - pK(SH)$ de la cystéine — le temps de 1/2 réaction n'est plus que de 30 secondes.

Il y a donc une relation étroite entre la vitesse de la réaction et la constante de dissociation du groupe SH : la vitesse est proportionnelle à la concentration en dérivés RS_- .

Choisisant arbitrairement un temps de réaction de 30 minutes, nous avons mesuré par la même méthode, à des pH compris entre 6 et 8,6, la proportion de cystéine qui a réagi sur l'iodacétate :

TABLEAU XIII

pH	p. 100 de SH bloqués
6,0	0
6,5	21
7,05	50
7,5	73,3
8	100
8,6	100

Ces résultats traduisent d'une autre façon le même phénomène. La quantité de cystéine bloquée dans un temps donné par l'iodacétate croît proportionnellement avec le pH, c'est-à-dire avec la concentration en ions RS₋ entre pH = 6,0 et pH = 8,6.

Pour un pH < 6, de l'ordre de pK (SH) — 3, le groupe SH est pratiquement non dissocié et la cystéine ne réagit plus sur l'iodacétate. On savait depuis longtemps sans en connaître la cause que les groupes sulfhydrylés ne réagissent plus sur l'iodacétate à des pH < 5 et Hellström (1931) préconisait un milieu légèrement alcalin pour obtenir un blocage rapide des groupes thiols par le monobromacétate de Na.

2) Etude des groupes SH de la déshydrogénase alcoolique de la levure.
— La déshydrogénase alcoolique de la levure ou ADH est une protéine dont le poids moléculaire est égal à 150 000.

TABLEAU XIV

Dosage du soufre, de la cystéine

et de la méthionine de l'ADH de la levure.

	Soufre	Cystéine	Groupes SH	Méthionine	
Moles/mole ADH.	56 atomes/mole	35,2	maximum 36	23,1	19,0
Méthodes de dosage		Moore et Stein	Boyer	Moore et Stein	Dosage microbiologique

Une molécule d'ADH possèderait environ 56 atomes de soufre répartis d'une part en cystéine, 35 à 36 moles et en méthionine, 19 à 23 moles. La totalité des groupes SH libres et combinés de l'ADH appartiendrait donc à des molécules de cystéine. Ce fait, d'une grande importance, nous permettra dans nos recherches, de donner une justification à certains de nos résultats.

L'enzyme, fourni par la Maison Boeringer et Soehne, se présente sous forme d'une suspension dans la proportion de 1 g d'enzyme pour 34 cm³ d'un tampon SO₄(NH₄)₂-pyrophosphate.

a) CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Nous partirons suivant les cas d'une prise d'essai de 0,2 à 0,3 cm³ de suspension homogène d'ADH correspondant à 3,88.10⁻⁸ molécules ou 5,82.10⁻⁸ molécules d'enzyme.

Dans un premier temps, on introduira dans une petite cuve à vide : 0,5 cm³ de tampon phosphaté M/5 à un pH compris entre 6,8 et 8,6, 1,1 cm³ de tampon pyrophosphaté M/500, 1 cm³ d'iodacétate M/50, 0,4 cm³ d'IK M/2 000 dans pyrophosphate M/500, 0,3 cm³ de suspension ADH.

On laisse réagir pendant des temps variables allant de 5 minutes à 120 minutes.

Dans un second temps, on transvase le contenu de la cuve à vide dans un tube conique à centrifugation et l'on arrête la réaction de carboxyméthylation par addition de 0,7 cm³ d'HCl N. Le pH est voisin de 1,5 et la protéine précipite. On agite pour avoir une précipitation uniforme, puis on centrifuge 15 minutes environ. On décante dans un tube à essais le liquide surnageant dans lequel on introduit en agitant après chaque addition :

0,5 cm³ d'H₂O₂ à 110 volumes, 0,5 cm³ d'empois d'amidon à 1 p. 100.

Après 1 heure d'attente, on mesure, comme précédemment, sur la longueur d'onde de 589 mμ, à l'électrophotomètre de Meunier, l'absorption due à la coloration de l'empois d'amidon. On prend pour témoin une solution semblable au mélange précédent dans lequel on substitue à la prise d'essai d'ADH, 0,3 cm³ d'un tampon pyrophosphaté M/500. Par la suite on suit rigoureusement la même technique et l'on obtient un témoin dont l'absorption par rapport à un blanc d'eau distillée correspond en moyenne à 35 à 40 divisions du Meunier.

b) ÉTUDE DE LA VITESSE DE LA RÉACTION ADH, IODACÉTATE A pH = 7,3 ET DOSAGE DES GROUPES SH RÉACTIONNELS. — On part chaque fois d'une prise d'essai de 0,3 cm³ de suspension d'ADH, c'est-à-dire de 5,82.10⁻⁸ molécules d'enzyme que l'on fait réagir sur l'iodacétate en excès, pendant des temps variant de 5 à 90 minutes, suivant la technique décrite dans le paragraphe précédent.

TABLEAU XV

Temps en minutes . . .	5	10	15	20	30	45	60	90
Divisions du Meunier . . .	73	88	105	115	125	145	148	151

— La courbe 1 (fig. 9) construite à partir des résultats mentionnés ci-dessus, nous a permis de déterminer un temps de $1/2$ réaction de 6 minutes. A partir de la valeur de ce temps de $1/2$ réaction, nous avons

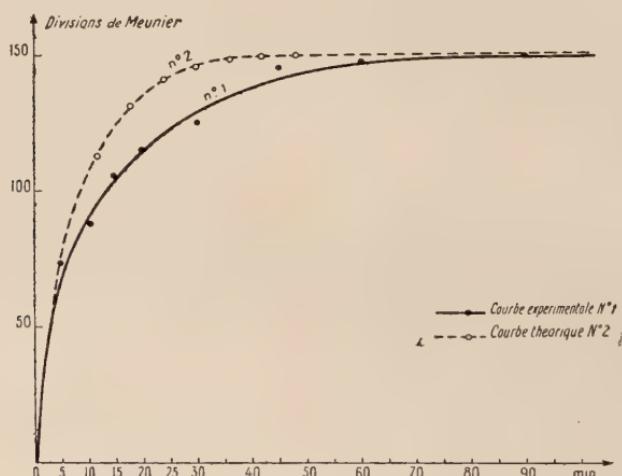


Fig. 9. — Vitesse de réaction ADH-iodacétate à $pH = 7,3$ et à 20° .

établi la courbe logarithmique théorique (courbe 2, fig. 9) dont le tracé s'écarte nettement de la courbe expérimentale, ceci nous conduit à penser que nous sommes en présence d'une réaction plurimoléculaire : les 5 à 6 groupes SH réactionnels vis-à-vis de l'iodacétate à $pH = 7,3$ réagissent chacun avec une vitesse propre ; la valeur de leur pK (SH) varie donc sensiblement d'un groupe à l'autre.

— Pour doser la quantité d'iode apparue en fin de réaction — existence d'un palier après 60 minutes — on se reportera à la courbe d'étalonnage (fig. 8) : à une absorption égale à 150 divisions du Meunier correspondent $0,325 \mu\text{eq}$ d'iode dans les 5 cm^3 de prise d'essai, soit $3,25 \cdot 10^{-7} \text{ eq}$.

Or, nous sommes partis de $5,82 \cdot 10^{-8}$ molécules d'ADH. Il y aurait

donc $\frac{32,5}{5,82} = 5,58$ groupes SH par molécule d'enzyme réagissant sur l'iodacétate dans les conditions définies ci-dessus.

c) ÉTUDE DE LA VITESSE DE LA RÉACTION ADH·IODACÉTATE EN FONCTION DU pH. — L'ADH à pH = 7,3 réagit, nous venons de le voir, sur l'iodacétate avec un temps de 1/2 réaction de 6 minutes. Nous avons étudié de même à des pH de 6,8, 8,0 et 8,6 la vitesse avec laquelle l'ADH réagit sur l'iodacétate. Pour cela nous nous sommes placés dans des conditions strictement identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent.

TABLEAU XVI

pH	6,8	7,3	8,0	8,6
Temps de 1/2 réaction en minutes.	5	6	5	5,3°

Nous avons suivi la vitesse de la réaction en mesurant la proportion d'iode apparu dans le milieu après 5, 10, 15, 20, 30, 45 et 60 minutes.

Quel que soit le pH compris entre 6,8 et 8,6, nous avons observé un palier atteint après 45 à 60 minutes de réaction et qui correspondait à un nombre de groupes SH par molécule d'ADH compris entre 5 et 6.

Les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus nous donnent, pour cette même gamme de pH, un temps de 1/2 réaction relativement constant, de l'ordre de 5 à 6 minutes.

Signalons qu'entre pH = 5 et pH = 6,5 la réaction de carboxyméthylation qui devrait être nulle — comme nous l'avons observé pour les thiols en solution simple — conduit ici apparemment à des résultats positifs et même supérieurs à ceux trouvés en milieu légèrement alcalin. Cela est vraisemblablement dû à l'existence d'une réaction secondaire dont la cause nous échappe encore.

3) Interprétation des résultats. — Comme nous l'avons signalé au début de cette étude, la technique de Moore et Stein ainsi que la méthode colorimétrique de P. D. Boyer appliquées à l'ADH ont permis d'identifier 36 molécules de cystéine par molécule d'ADH. Il est difficile de concevoir que tous ces groupes SH participent à une réaction enzymatique.

Un certain nombre de travaux viennent appuyer ce point de vue :

Kurt Wallenfels et H. Sund (1959) montrent que le DPN₊ est lié à l'ADH dans la proportion de 5,5 DPN₊ par molécule d'enzyme.

Vallee et Hoch (64) (1955) sont les premiers à montrer que l'ADH de la levure contenait un nombre d'atomes de zinc correspondant au nombre de liaisons DPN₊-enzymes.

Kurt Wallenfels et H. Sund (1959) confirmèrent ces résultats en trouvant 5 atomes de zinc par molécule d'ADH. Ces auteurs concluaient que 5 groupes SH seulement sur les 36 devaient participer également à l'activité enzymatique de l'ADH : groupes SH et atomes de Zn étant stériquement disposés de telle manière que DPN₊ et éthanol soient liés comme dans un complexe zincique, dans lequel l'hydrogène peut être transféré comme un ion H₊.

Mais, pouvait-on se demander : par quelles propriétés particulières — justifiant leur participation à l'activité enzymatique — ces 5 groupes SH se distinguaient-ils des autres dans la molécule d'ADH ?

Jusqu'ici, aucune technique n'a permis de suivre au niveau de la protéine et en fonction du pH, la proportion de groupes SH dissociés. La méthode que nous avons mise au point dans ce but a été exposée précédemment ainsi que les résultats obtenus. Voici les conclusions que nous pouvons en tirer :

— La réaction de l'ADH sur l'iodacétate, entre pH = 6,8 et pH = 8,6 permet de mettre en évidence la présence de 5 à 6 groupes SH par molécule d'enzyme — 5,5 à pH = 7,3 — qui se trouvent donc au niveau de la protéine sous la forme dissociée RS₋.

Or, précisément, 5 groupes SH par molécule d'ADH doivent participer avec le DPN₊ et le zinc au transfert de l'hydrogène en présence d'éthanol : l'hydrogène étant transféré comme un ion H₊. L'activité enzymatique de la protéine dépend donc de la proportion des groupes SH dissociés dans la molécule.

Les travaux de Barron et Lévine réalisés en 1952 apportent à notre argumentation une confirmation intéressante :

Dans une première expérience, les auteurs inhibent irréversiblement l'activité de l'enzyme par l'iodosobenzoate ou l'iodacétamide.

Dans une seconde expérience, le DPN₊ est ajouté à l'ADH 1 minute avant l'inhibiteur. Dans ces conditions l'inhibition de l'activité enzymatique est négligeable.

Dès 1939, Rapkine (65) avait observé également que l'addition de DPN₊ à la phosphoglycéraldéhyde déshydrogénase protège l'activité enzymatique d'une inhibition par les réactifs des groupes SH.

— La vitesse de la réaction ADH-iodacétate, mesurée par le temps de 1/2 réaction d'une solution 8.10⁻⁵ N en SH réagissant sur l'iodacétate 400.10⁻⁵ N, est apparue indépendante du pH du milieu entre 6,8 et 8,6 ; elle est plus grande que celle de la cystéine à pH = 7,2 (temps de 1/2 réaction : 6 minutes pour l'ADH, 20 minutes pour la

(64) B. L. VALLEE et F. L. HOCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 821.

(65) L. RAPKINE et P. TRIPNAC, *C. R. Acad. Sci.*, 1939, **209**, 253.

cystéine) et beaucoup plus faible pour $pH = 8,6$ (5 minutes pour l'ADH, 1/2 minute pour la cystéine). L'aptitude réactionnelle des SH de cette molécule-ferment vis-à-vis de l'iodacétate de sodium est donc bien différente de celle des SH des molécules simples.

Ainsi un thiol — présentant en solution pure une réactivité particulière, défini par un pK_{SH} propre — pouvant d'ailleurs varier considérablement, comme nous l'avons vu, en fonction de la structure moléculaire — ce thiol, inclus au sein d'une protéine, acquiert une nouvelle aptitude réactionnelle, voit son pK_{SH} varier notablement et cela en fonction des groupes chimiques environnants. Il y a une dépendance étroite des groupes chimiques au sein de la protéine, si bien qu'on est amené à considérer non seulement la réactivité des groupes SH, mais également celle des autres groupes associés.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

La réactivité chimique des dérivés sulfhydrylés a été peu étudiée et toujours fragmentairement. Nos recherches ont pour but de faire une étude aussi complète que possible de l'aptitude réactionnelle du groupe thiol, qui contribuera à élargir nos connaissances sur les modalités d'action des groupes SH dans les protéines et leur rôle dans l'activité enzymatique.

Remarquons d'abord qu'avant d'aborder le détail de nos recherches sur la réactivité des thiodérivés vis-à-vis d'un réactif déterminé, nous avons chaque fois fait une mise au point aussi précise et concise que possible de nos connaissances actuelles sur la question.

Au cours de la première partie, nous avons établi une méthode de dosage de la cystéine par l'iode qui nous a permis d'étudier la réactivité d'une dizaine de dérivés SH — de structures moléculaires systématiquement différentes — en fonction du pH et du temps.

Les résultats de ce travail nous ont conduit à penser que l'aptitude réactionnelle d'un groupe thiol vis-à-vis d'un oxydant tel que l'iode dépendait essentiellement de la charge électrique totale de la molécule portant le groupe SH.

Généralisant cette méthode avec d'autres oxydants tels que le dichloro-2-6 phénol indophénol et la parabenoquinone, les résultats obtenus nous ont permis de confirmer l'hypothèse émise dès les premières observations faites avec l'iode : si la molécule forme un ion soit positif — comme la cystéine à pH voisin de 1 — soit négatif, comme le thiomalate à $pH > 6$, elle présente une grande affinité pour l'eau. L'oxydation se fait aux dépens de l'eau, le groupe SH devenant : $\text{SOH} \rightarrow \text{SO}_2\text{H} \rightarrow \text{SO}_3\text{H}$ selon la valeur du pH.

De plus nous avons montré que la réactivité d'un dérivé SH dépendait aussi :

— de la nature de la charge électrique des molécules en présence. Ainsi les acides thioglycolique et thiomalique, chargés négativement ont une faible réactivité vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol de charge électrique de même signe. La cystéine chargée positivement à pH voisin de 1 présente une aptitude réactionnelle élevée vis-à-vis de ce même oxydant ;

— de la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de l'oxydant utilisé : étant donné le potentiel redox relativement bas du bleu de méthylène, tous les thiols étudiés ont la même aptitude réactionnelle et leurs dérivés d'oxydation ne dépassent pas le stade disulfure ;

— dans certains cas d'un effet d'empêchement stérique. L'acide thiomalique — en présence de deux oxydants comme le dichlorophénol-indophénol et la parabenoquinone, de potentiels d'oxydo-réduction voisins et de même signe électrique — devrait avoir la même aptitude réactionnelle. Or, le dichlorophénol conduit au stade disulfure, tandis que la P. benzoquinone permet d'obtenir le dérivé sulfénique. Il y a un effet d'empêchement stérique de la part de la molécule de dichlorophénol-indophénol.

* * *

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la réactivité de ces mêmes thiodérivés vis-à-vis de composés ayant dans leur molécule 1 atome d'halogène mobile.

Envisageant d'abord l'étude de la réaction des groupes SH vis-à-vis de l'iodacétate de sodium, nous avons cherché à définir les facteurs susceptibles d'influencer la vitesse de cette réaction ; il nous a fallu pour cela mettre au point une méthode de dosage colorimétrique :

— qui d'une part, nous permettrait de suivre la vitesse de la réaction dans des conditions de pH et de température bien établies pour des dérivés sulfhydrilés dont les structures moléculaires seraient choisies systématiquement différentes ;

— dont la sensibilité d'autre part pourrait être considérablement augmentée pour permettre l'application de cette technique à l'étude des groupes SH des protéines enzymatiques à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-8} molécules dans la prise d'essai.

Puis nous avons mesuré par cette méthode, la vitesse avec laquelle les molécules portant un groupe thiol réagissent sur l'iodacétate en grand excès. Nous avons déterminé sur ces mêmes molécules la constante de dissociation du groupe SH. La confrontation de ces résultats nous a permis d'établir une proportionnalité certaine entre la vitesse de la réaction de carboxyméthylation et la concentration en ions RS_- .

Au cours de la première partie, nous avons montré que l'aptitude

réactionnelle des dérivés SH dépendait de plusieurs facteurs : notamment de la charge électrique totale de la molécule portant le groupe SH et de la valeur du potentiel redox de l'oxydant utilisé. Mais dans tous les cas envisagés, nous avons observé que les groupes RSH non dissociés réagissaient toujours avec les oxydants. Dans la réaction de carboxyméthylation, au contraire, seuls interviennent les groupes RS₋ dissociés.

On ne saurait donc trop insister sur l'importance de la nature du réactif dans l'étude de la réactivité des groupes SH.

* * *

La troisième partie est une application de la réaction de carboxyméthylation, aux groupes SH d'une protéine enzymatique : la déshydrogénase alcoolique de la levure ou ADH.

Les techniques d'analyse après hydrolyse de la protéine ont permis de dénombrer jusqu'à 36 molécules de cystéine par molécule d'ADH. Or, on a pu montrer que 5,5 molécules de DPN₊ par molécule d'enzyme intervenaient au cours de la réaction de transfert de l'hydrogène, de l'éthanol sur l'acétaldéhyde. L'ADH possédant 5 atomes de zinc par molécule, il semblait logique de penser que 5 groupes SH seulement sur les 36 devaient participer également à l'activité enzymatique : groupes SH et atomes de zinc étant stériquement disposés de telle manière que DPN₊ et éthanol soient liés comme dans un complexe zincique.

La mise en évidence de 5 ou 6 groupes SH qui réagiraient différemment des autres n'est pas possible par l'application des méthodes analytiques utilisées jusqu'à présent. Tous les groupes SH, en effet, semblent réagir de la même manière avec les ions Ag₊ et le parachloromercurobenzoate. La méthode de carboxyméthylation des SH par l'iodacétate, que nous avons mise au point, nous permet de suivre au niveau de la protéine et en fonction du pH, la proportion de groupes SH dissociés.

Que l'ADH possède 5 à 6 groupes RS₋ par molécule, comme nous l'avons observé entre pH = 6,8 et pH = 8,6 et en particulier 5,5 à pH = 7,3 — pH très proche des pH biologiques — donne de fortes présomptions pour que ce soit précisément ces groupes SH dissociés qui participent avec les atomes de Zn et le DPN₊ à l'activité enzymatique de la protéine.

En dehors du fait que ces divers groupes se retrouvent exactement dans la même proportion au niveau de la protéine, plusieurs observations relevant de travaux antérieurs viennent corroborer notre point de vue.

Barron et Lévine observent, dès 1952, que l'iodacétamide inactive l'ADH, mais que l'addition de DPN₊ à l'ADH protège l'enzyme d'une inhibition ultérieure par l'iodosobenzoate ou l'iodacétamide.

Hoch et Vallee (1959), en accord avec les travaux de Velick (1953)

sur la déshydrogénase du phospho-3 glycéraldéhyde, observent que l'addition de DPN_+ ou d'éthanol, à l'ADH, avant l'inhibition de la protéine par le parachloromercuribenzoate ne change pas les résultats.

Ainsi, le P. C. M. B. est capable de rompre la liaison $\text{DPN} - \text{S} - \text{R}$ et d'inactiver l'enzyme en se combinant aux groupes RSH libérés. L'iodacétamide, par contre, est sans action sur cette liaison.

D'autre part, l'inhibition de l'ADH par l'iodacétamide, observée par Barron et Lévine est irréversible, la protéine inhibée par le P. C. M. B. retrouve, par contre, une activité enzymatique normale, en présence de cystéine.

Ces deux réactifs ont donc un comportement très différent :

Le parachloromercuribenzoate réagit avec la totalité des SH — aussi bien avec ceux qui sont liés au DPN_+ pour participer à l'activité enzymatique de la molécule, qu'avec certains probablement unis à des groupes NH_2 ou carbonyles par des liaisons du type liaison hydrogène — ou d'autres vraisemblablement libres mais non dissociés et dont le rôle est encore inconnu. L'inactivation dans tous les cas est réversible : l'addition de cystéine, par exemple, rétablit l'activité enzymatique.

L'iodacétate, nous l'avons clairement montré, ne réagit qu'avec les groupes SH dissociés ; de plus, il ne rompt pas la liaison $\text{DPN} - \text{S} - \text{enzyme}$.

Mais le fait que l'iodacétate inhibe irréversiblement l'activité de l'enzyme d'une part, et d'autre part que la réaction des groupes SH dissociés sur l'iodacétate soit également irréversible, n'est-il pas un argument suffisamment décisif pour conclure que l'activité enzymatique est directement liée au nombre de groupes SH dissociés de l'ADH.

L'application d'autres techniques, mettant en œuvre des réactifs tels que le bleu de méthylène, le dichloro-2-6 phénol-indophénol, le fluoro-1 dinitro-2-4 benzène, devrait nous permettre de doser la totalité des groupes SH libres de l'ADH et de préciser leur aptitude réactionnelle au niveau de la protéine, ceci fera l'objet d'une publication ultérieure.

(Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Bordeaux).

ÉQUILIBRES ENTRE MÉTAUX ET CHLORURES ALCALINO-TERREUX FONDUS^(*)

Par Mme HÉLÈNE FESCHOTTE-OSTERTAG

INTRODUCTION

L'étude des équilibres entre sels et métaux fondus remonte à une date relativement récente. C'est en effet entre 1920 et 1930 que R. Lorenz⁽¹⁾ entreprit le premier avec ses collaborateurs d'explorer par de nombreux travaux ce chapitre encore inconnu de la chimie. Des raisons techniques lui firent choisir les réactions où intervenaient les métaux lourds facilement fusibles tels que le zinc, le cadmium, le thallium, l'étain et le plomb, tous avec leurs halogénures. Il fut conduit par le comportement non idéal de ces mélanges fondus, à établir avec Van Laar⁽²⁾ une nouvelle loi d'action de masse basée sur l'équation de Van der Waals.

A la même époque, K. Jellinek⁽³⁾ chercha, au contraire, à réaliser le cas des solutions étendues en vue de vérifier les lois correspondantes ; c'est ainsi qu'il étudia très succinctement des équilibres faisant intervenir des métaux alcalins et alcalino-terreux dissous dans un très grand excès de plomb, d'antimoine, d'étain ou de bismuth fondu, et réagissant avec leurs chlorures.

En France, E. Rinck⁽⁴⁾ entreprit vers 1928 une étude systématique des réactions entre le potassium, le sodium, leurs halogénures

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 2 mai 1961 devant la Commission d'examen.

(¹) R. LORENZ, *Das Gesetz der chemischen Massenwirkung*, Leipzig, 1927 ; voir aussi : *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, **131**, 247 à 1929, **183**, 81.

(²) R. LORENZ et VAN LAAR, *Z. anorg. Chem.*, 1925, **145**, 240.

(³) K. JELLINEK, *Lehrbuch der phys. Chemie*, Stuttgart, 1933, 4.

(⁴) E. RINCK, *Annales de Chimie*, 1932, **18**, 395 et 1945, **20**, 444.

ou hydroxydes fondus et il put montrer que la loi d'action de masse idéale s'applique à ces équilibres, même à l'état non dilué.

Nous avons voulu entreprendre un travail analogue pour la famille des métaux alcalino-terreux. Malgré sa position extrême en faveur de Mg et CaCl₂, nous avons commencé ces recherches par l'étude de l'équilibre Mg — Ca — Cl. L'impossibilité de doser des traces de calcium dans un grand excès de magnésium par les procédés connus nous a obligé à mettre au point plusieurs méthodes analytiques nouvelles.

Pour cet équilibre, comme pour les 3 autres systèmes Ca — Sr — Cl, Ca — Ba — Cl et Sr — Ba — Cl, notre attention a été attirée par la solubilité des métaux alcalino-terreux dans leurs sels fondus. Les phénomènes observés nous ont incité à étudier de plus près par analyse thermique la question si controversée de la formation d'éventuels sous-chlorures alcalino-terreux.

La parenté chimique des 3 ions Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ nous a aussi posé des problèmes analytiques délicats qui n'ont pu être résolus qu'à l'aide de la photométrie de flamme, à la condition de bien tenir compte des interférences.

CHAPITRE PREMIER

Bases théoriques et méthodes d'investigation expérimentale.

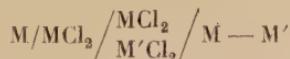
Les équilibres entre halogénures et métaux alcalino-terreux fondus qui nous occupent ici correspondent tous au schéma de réaction : M + M'Cl₂ ⇌ M' + MCl₂ où M et M' sont Mg, Ca, Sr ou Ba. À des températures de l'ordre de 1 000° C, ces systèmes sont constitués par deux phases : la phase métallique, formée par l'alliage M — M', et la phase saline résultant du mélange des chlorures MCl₂ — M'Cl₂. Les métaux alcalino-terreux d'une part, leurs chlorures d'autre part, étant complètement miscibles à l'état fondu, le système condensé à l'équilibre possède donc trois constituants indépendants répartis en deux phases. Il possède donc deux degrés de liberté, et à une température donnée, la composition d'une des phases est uniquement fonction de celle de l'autre. Une isotherme d'équilibre représentera alors la composition de la phase saline en fonction de celle de la phase métallique. L'étude d'un tel système aura donc pour premier but le tracé de ces isothermes, puis la comparaison de leur allure à

celle que l'on peut prévoir selon le comportement parfait ou non des solutions fondues qui le constituent.

Signalons que la solubilité importante des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondus et celle beaucoup plus faible des chlorures dans les métaux laissent prévoir qu'à température suffisamment élevée, les deux phases métallique et saline disparaissent pour n'en former qu'une seule (cf. chap. VIII). Dans ce cas le système gagnerait un degré supplémentaire de liberté. Abstraction faite d'un éventuel déplacement de l'équilibre dû à l'augmentation de la température, un mélange initial formé par exemple de $1\text{M} + a\text{M}'\text{Cl}_2$ aboutira à l'équilibre à la même composition globale, qu'il y ait une ou deux phases, à condition toutefois que la solution des métaux dans les sels fondus soit parfaite. A notre connaissance, de tels systèmes monophasés n'ont jamais été étudiés. Nous reviendrons sur cette question.

Méthodes expérimentales.

Théoriquement la meilleure méthode pour l'étude d'une réaction entre sels et métaux fondus consiste à effectuer cette réaction dans une pile, travaillant de façon isotherme et réversible, dont l'une des électrodes est constituée par l'alliage métallique au contact du mélange des chlorures, la deuxième électrode de référence pouvant être formée par un métal plongeant dans son sel. Le schéma de la pile serait donc par exemple :



et la f. é. m. de l'électrode à l'alliage :

$$E_0 - E_{0'} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{M}'} \cdot a_{\text{MCl}_2}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{M}'\text{Cl}_2}} \right) = \frac{RT}{2F} \ln K$$

lorsqu'il y a équilibre.

Si les mélanges peuvent être considérés comme parfaits, les activités a peuvent être remplacées par les concentrations mol. N et l'on a :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{N_{\text{M}'} \cdot N_{\text{MCl}_2}}{N_{\text{M}} \cdot N_{\text{M}'\text{Cl}_2}} = \frac{RT}{2F} \ln K$$

ce qui permet de déterminer K et la composition de l'équilibre.

On pouvait aussi envisager le montage d'une pile de Daniell dont les électrodes sont formées par les métaux M et M' plongeant respec-

tivement dans leurs sels fondus MCl_2 et $M'Cl_2$. En négligeant les phénomènes secondaires comme la solubilité des métaux dans leurs sels et une éventuelle différence de potentiel entre les deux sels fondus, la f. é. m. de la pile est égale à la différence de f. é. m. de formation des chlorures, ce qui permet également de mesurer la constante K. Dans la pratique, la réalisation de piles à métaux alcalino-terreux devant travailler aux environs de $1\ 000^\circ C$ rencontre de telles difficultés que cette méthode n'a jamais pu être employée avec succès.

Nous avons donc utilisé la méthode analytique qui consiste à déterminer la composition des deux phases à la température d'équilibre, cette composition étant conservée à température ordinaire par étonnement du système.

Pour que cette méthode donne des résultats valables, les conditions suivantes doivent être respectées :

- 1) agitation intense du mélange réagissant à la température d'équilibre pendant un temps suffisant ;
- 2) décantation et séparation des deux phases par un repos prolongé à la même température en raison de la faible différence de densité des deux liquides ;
- 3) trempe aussi rapide que possible du système. Nous donnerons au chapitre II le détail des techniques expérimentales utilisées.

La rapidité de la trempe est un point essentiel de la réussite, moins à cause du déplacement possible de l'équilibre au cours du refroidissement qu'en raison de l'importante solubilité des métaux dans les sels fondus. L'effet thermique des réactions que nous avons étudiées est généralement faible, de sorte que l'influence de la variation de la température n'est pas très grande. Il n'en est pas de même de la solubilité des métaux dans les sels qui décroît rapidement avec la température pour devenir pratiquement nulle à l'état solide. Les métaux dissous précipitent alors à l'état finement divisé. Il aurait été du plus haut intérêt de pouvoir déterminer, ne serait-ce que pour un système, la composition réelle de ces solutions à la température d'équilibre. Mais toutes nos tentatives de séparer le brouillard métallique des sels et de l'analyser ensuite ont échoué (cf. chap. V). Or, il est indiscutable que la réaction $M + M'Cl_2 \rightleftharpoons M' + MCl_2$ ne se fait réellement qu'au sein de la phase saline, entre les sels fondus et les métaux qui y sont dissous. Nous discuterons au chapitre VIII la nature des solutions obtenues en dissolvant un métal dans son chlorure fondu. Dans le cas de la réaction ci-dessus, tout ce que l'on peut affirmer, c'est que la proportion des métaux dissous dépend de la composition de l'alliage M — M' surnageant et par conséquent de la composition de la phase saline. Nous avons donc affaire à des solutions saturées des métaux M et M' dans le bain des chlorures fondus.

Devant l'impossibilité de déterminer la composition de l'alliage dissous, il ne reste que le moyen de déterminer celle de la phase métallique et d'admettre que dans la solution les métaux M et M' se trouvent dans la même proportion que dans l'alliage, ce qui est probablement le cas en première approximation, ainsi qu'il résulte de l'ensemble de nos résultats. Autrement dit, il faut admettre le caractère parfait de ces solutions. Vu la formation d'ions doubles ou même triples du type M_2^{2+} ou M_3^2 , cette hypothèse ne semble pas très plausible jusqu'à plus ample information.

Certains diagrammes publiés récemment⁽⁵⁾ semblent montrer que la miscibilité totale d'un métal et de son chlorure fondu se fait précisément aux environs de 1 000° C, température à laquelle nous avons principalement travaillé. Signalons qu'il n'en est certainement pas ainsi dans le cas des deux métaux alcalino-terreux M et M' dissous dans leurs chlorures.

Au moment de la trempe de nos systèmes, nous avons souvent observé à travers la paroi incandescente des creusets, l'existence des deux phases liquides, que l'on retrouve d'ailleurs parfaitement séparées après refroidissement. La solidification des phases fondues se faisant au plus 2-3 secondes après la sortie du four, une séparation aussi nette serait impossible pour des liquides dont la différence des densités est faible. Nous pouvons donc affirmer que nos systèmes sont réellement constituées par deux phases aux températures étudiées.

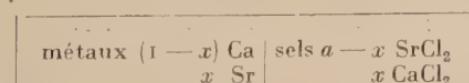
Nous avons généralement réalisé nos équilibres en partant du métal le moins réactif et du chlorure du partenaire. Pour atteindre les positions extrêmes, il faut adjoindre soit le deuxième métal, soit le chlorure du premier. Il est bon de calculer à l'avance une position approchée de l'équilibre, ce qui est possible si l'on connaît la constante K de la loi d'action de masse, elle-même déductible des données thermodynamiques.

C'est ainsi qu'en partant par exemple de 1 Ca et de a SrCl_2 pour $\text{Ca} + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sr} + \text{CaCl}_2$, on aurait le schéma :

réaction :



à l'équilibre :



$$K = \frac{(\text{Sr})(\text{CaCl}_2)}{(\text{Ca})(\text{SrCl}_2)}$$

⁽⁵⁾ H. SCHÄFFER et A. NIKLAS, *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 611.

avec :

$$\left[\begin{array}{l} (\text{Sr}) = x \\ (\text{SrCl}_2) = \frac{a-x}{a} \\ (\text{Ca}) = 1-x \\ (\text{CaCl}_2) = \frac{x}{a} \end{array} \right]$$

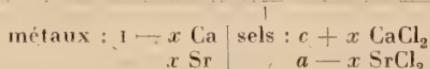
d'où :

$$K = \frac{x^2}{(1-x)(a-x)}$$

et :

$$(\text{Sr}) = x = \frac{k(a-1) - \sqrt{k^2(a-1)^2 + 4ak}}{2(k-1)}$$

Dans le cas d'un mélange initial ternaire, composé de : $1 \text{ Ca} + a \text{ SrCl}_2 + c \text{ CaCl}_2$, on aurait à l'équilibre :



donc :

$$\begin{aligned} (\text{Sr}) &= x & (\text{CaCl}_2) &= \frac{c+x}{c+a} \\ (\text{Ca}) &= 1-x & (\text{SrCl}_2) &= \frac{a-x}{c+a} \end{aligned}$$

d'où :

$$K = \frac{x(c+x)}{(1-x)(a-x)}$$

d'où l'on déduit x .

CHAPITRE II

Réalisation des équilibres.

Pour étudier un équilibre donné, nous avons besoin de métal alcalino-terreux aussi pur que possible, exempt en particulier d'oxyde et de nitrate. On lui adjoint un chlorure qui doit être rigoureusement sec,

1) Les métaux.

Les métaux alcalino-terreux qui contiennent de faibles quantités d'impuretés dont la plus gênante est le nitrate sont purifiés par distillation fractionnée dans le vide.

Le dispositif utilisé est reproduit sur la figure 1. Une cloche cylindrique en verre portée par le bouchon permet la sortie et le transvasement du métal distillé sous protection d'argon.

La distillation proprement dite est précédée d'un dégazage prolongé dans le vide à 600°, qui permet l'élimination des métaux alcalins et de l'hydrogène. Puis le métal est fondu sous argon pour agglomérer les impuretés qui, en couches minces et floconneuses, risqueraient d'être projetées sur le métal fixé sur le condensateur, lorsqu'on réintroduit l'argon après la distillation.

Cette distillation s'effectue sous vide à 900°-920° pour le calcium et le strontium, à 850° seulement pour le baryum qui s'obtient en produit plus beau à cette température qu'à 900° :

— le calcium est conservé sous CO₂ sec ;

— le strontium, plus réactif, doit être protégé par de l'argon et, même dans ces conditions, son éclat métallique se ternit après quelques jours ;

— le baryum comme le strontium doit être refondu en lingot, car ils présentent sous la forme de pomme de pin, une bien trop grande surface à l'oxydation et à la nitruration.

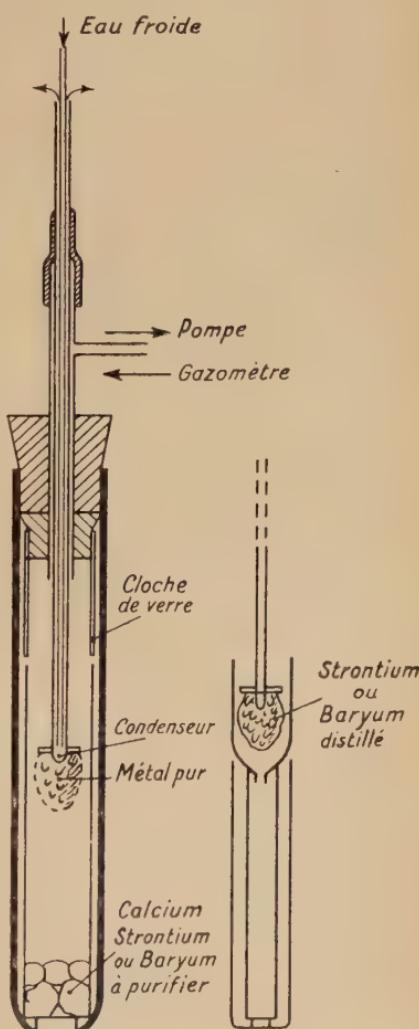


Fig. 1.
Distillation
des métaux.

Fig. 2.
Fusion
des métaux.

Fusion des métaux (fig. 2). — Elle s'effectue pour le strontium et le baryum tout de suite après la distillation ; on transvase l'ensemble constitué par le métal et le condenseur, protégés sous la cloche par un courant d'argon, dans un tube de porcelaine identique.

Dans certaines expériences, nous avions besoin d'alliages de deux métaux alcalino-terreux qui ont été préparés directement par fusion sous argon des métaux distillés.

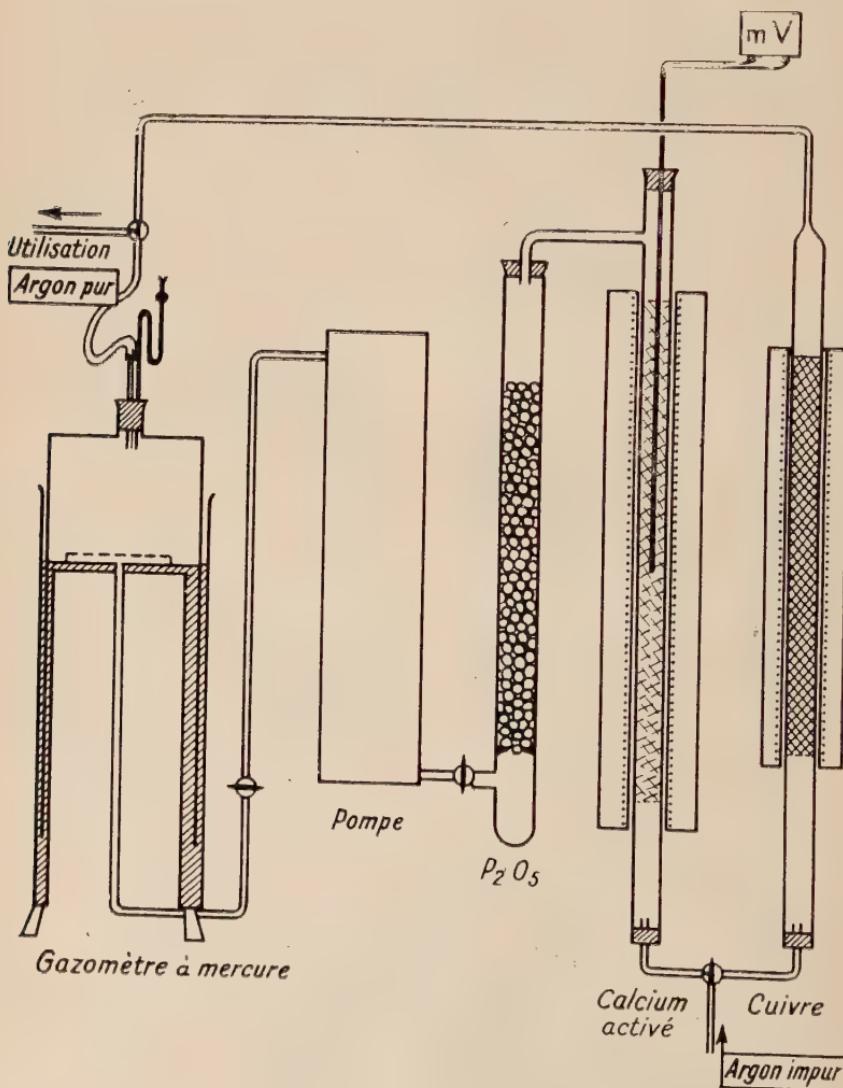


Fig. 3. — Purification de l'argon.

Purification de l'argon (fig. 3). — L'argon dont nous disposions contenant 2-3 p. 100 d'azote et des traces d'oxygène, nous l'avons fait passer en circuit fermé dans un appareil comportant un gazomètre à double entrée servant de réservoir, une pompe aspirante-refoulante du type Leyboldt, une colonne remplie de toile de cuivre très fine enroulée en cylindre et chauffée au rouge pour fixer l'oxygène, enfin une autre colonne portée à 450° C et contenant des copeaux de calcium activés par des traces de sodium pour retenir l'azote. L'eau éventuellement présente est captée par de l'anhydride phosphorique dispersé sur des billes de verre.

Il faut une heure de circulation pour purifier complètement 3 litres d'argon, mais ce gaz doit être utilisé aussitôt pour ne pas être souillé par les parois du gazomètre.

2) Les chlorures.

Pour $MgCl_2$, $CaCl_2$ et $SrCl_2$, nous sommes partis des sels hexahydratés RP pour analyse, pour $BaCl_2$ du bihydrate, dont la plus grande partie de l'eau de cristallisation a été évaporée à une température inférieure à 130° C. L'eau restante est chassée par fusion d'un mélange de 50 g de sel préséché et de 10-15 g de chlorure d'ammonium sec dans un creuset de porcelaine. Le chauffage, lent jusqu'à complète sublimation du chlorure d'ammonium (environ 350° C), est accéléré ensuite pour atteindre aussi vite que possible la température de fusion en creuset couvert. L'analyse a montré que les sels ainsi préparés contenaient moins de 1 p. 100 d'oxyde et des traces de silice.

3) Les tubes à réaction : préparation et remplissage.

Les tubes d'acier étiré (\varnothing 18 mm, longueur 150 mm) à fond soudé sont décarburés par un séjour de 30 minutes dans du calcium fondu qui est ensuite récupéré par distillation. Le phosphore et le soufre restants sont éliminés par un traitement à l'hydrogène à 900° C pendant 5 heures.

Le remplissage des tubes avec les métaux et les sels purs se fait dans une boîte à gants, sous argon séché sur des paillettes de calcium. On soude ensuite à l'autogène le couvercle qui doit s'emboîter exactement dans le tube afin d'éviter une oxydation des métaux par la flamme du chalumeau.

4) Réalisation de l'équilibre.

Le tube ainsi préparé, placé dans un four horizontal, est porté à la température de l'équilibre ; il subit alors pendant 30 à 45 minutes une agitation longitudinale à la fréquence de 2 alternances par seconde. Le four est alors placé verticalement et le tube maintenu ainsi pendant le même temps à la même température, pour permettre la séparation des phases. Le tube sorti verticalement du four subit une trempe brutale dans l'eau froide.

Les deux phases, saline et métallique, sont sorties du tube en sciant les extrémités et en l'ouvrant suivant une génératrice. La phase saline hygroscopique est immédiatement pesée et mise en solution, la phase métallique est débarrassée sous atmosphère d'argon des sels attachés.

CHAPITRE III

Instrument analytique.

Aucun mode opératoire ne donnant satisfaction pour doser le calcium dans de fortes quantités de magnésium, nous avons étudié successivement deux méthodes colorimétriques capables de nous donner la teneur en calcium des différentes phases de nos équilibres, en particulier en présence de concentrations mille fois plus fortes en magnésium.

Dosage colorimétrique en présence de tungstate de sodium.

— Si l'on précipite de faibles quantités de calcium par une quantité connue de Na_2WO_4 , il est possible (⁶) de doser l'excès de ce réactif après centrifugation du précipité, en le réduisant en milieu chlorhydrique par TiCl_3 . La coloration bleue obtenue provient du composé W_3O_8 , mais nous avons observé en présence de magnésium la formation d'un paratungstate double de sodium et de magnésium insoluble. Nous avons donc mis au point un mode opératoire nouveau (⁷) permettant de doser 1 à 50 γ/ml à 1 p. 100 près. La nécessité de mesurer la teneur en calcium de phases contenant 1 000 fois plus de magnésium dépassait cependant les possibilités de cette

(⁶) H. BEUTELSPACHER. *Z. anal. Chem.*, 1934, **96**, 161.

(⁷) E. RINGE et H. OSTERTAG. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1108.

méthode ($\text{Ca}/\text{Mg} = 1/500$) et nous avons préféré utiliser le réactif murexide, dont l'emploi réclamait également une mise au point.

Dosage spectrophotométrique du calcium en présence de murexide. — Grâce à l'emploi du spectrophotomètre Jean et Constant qui possède un monochromateur, nous avons pu étudier systématiquement les différents paramètres de ce dosage, ce qui aurait été impossible avec le colorimètre Lange à filtres utilisé auparavant pour la méthode au tungstate. La murexide était jusqu'ici employée exclusivement pour les besoins de la complexométrie : elle servait d'indicateur de concentration des ions Ca^{2+} (8) en milieu alcalin et il nous a semblé intéressant de transposer ce virage dans le domaine de l'analyse quantitative, en opérant cette fois en milieu neutre afin de stabiliser le réactif rapidement détruit en milieu alcalin.

Après avoir étudié le réactif et sa stabilité en fonction du pH, nous avons mesuré la constante d'équilibre du complexe que la murexide forme avec les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+} en milieu neutre : la connaissance de ces constantes nous permet de prévoir quels dosages sont possibles sans risque d'interférence importante, bien que la pratique des dosages montre de plus le rôle de l'effet de sel qui a été également étudié.

1) **Étude du réactif, de sa stabilité en fonction de la température et du pH.** — Dissous dans l'eau distillée bouillie à raison de 270 mg/l, le réactif murexide présente une coloration violette dont l'intensité décroît lentement avec le temps à pH 6, rapidement en milieu acide ou basique (fig. 4). Le milieu neutre offre seul la possibilité de faire des dosages et il permet d'éviter la précipitation des hydroxydes alcalino-terreux. En une heure, la diminution relative d'extinction ne dépasse pas 0,5 p. 100 ; en milieu alcalin, elle serait de 25 p. 100.

Des anomalies dans la reproductibilité des résultats nous ont conduit à étudier l'influence de la température. La cuve de mesure en Pyrex est chauffée à 40° dans un bain d'eau, séchée rapidement et placée dans le photomètre où elle se refroidit lentement : un thermomètre à grain d'orge permet de suivre l'évolution de la température et d'agiter la solution. On constate que l'extinction diminue selon une loi linéaire quand la température s'accroît de 15° à 35° C. Comme le colorant suit la loi de Beer, on peut en déduire que le coefficient $dE/d\theta$, qui diminue aussi avec le temps, est bien dû à la murexide et non à ses produits de décomposition. La figure 5 montre en effet que ce coefficient diminue proportionnellement au taux de décomposition du réactif. Réciproquement,

(8) G. SCHWARZENBACH et H. GYSLING, *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 1314.

L'erreur due à une variation de température étant d'autant plus importante que la murexide est plus concentrée, il n'y a pas intérêt à augmenter la quantité de réactif au-delà d'une valeur donnant une bonne sensibilité, sous peine de sacrifier la précision.

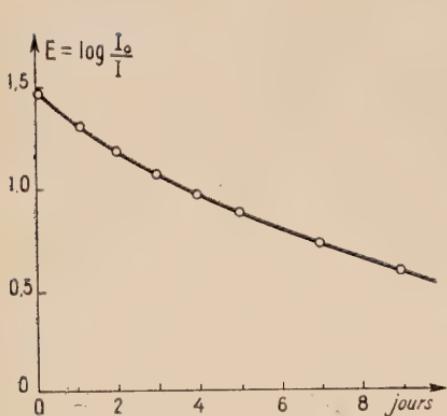


Fig. 4.

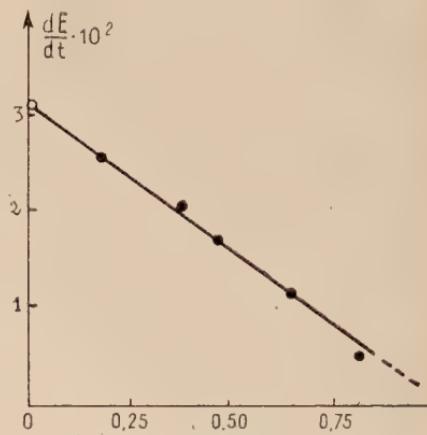
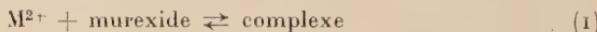


Fig. 5.

Fig. 4. — Cinétique de la décomposition du réactif murexide.

Fig. 5. — Coefficient thermique de l'extinction du réactif au cours de son vieillissement.

2) Détermination des constantes d'équilibre des quatre complexes de la murexide avec les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+} . — Soit la réaction :



avec :

$$\frac{(\text{complexe})}{(\text{M}^{2+})(\text{murexide})} = K_t = \frac{1}{(\text{M}^{2+})} \cdot \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$$

où M^{2+} représente l'un des ions étudiés et α la fraction de murexide combinée à l'équilibre. Lorsque (M^{2+}) est suffisamment élevé, la fraction α tend vers l'unité et l'on obtient un complexe pur dont le spectre se distingue de celui de la murexide (fig. 6). La connaissance de ces spectres permet de choisir la longueur d'onde la plus favorable pour le dosage et qui ne coïncide pas forcément avec le maximum du complexe, comme le montre la courbe correspondante de la figure 7. Les meilleures sensibilités sont aux longueurs d'onde suivantes :

Ca^{2+} : 4 750 Å ; Sr^{2+} : 4 800 Å ; Ba^{2+} : 5 000 Å ; Mg^{2+} : 4 650 Å.

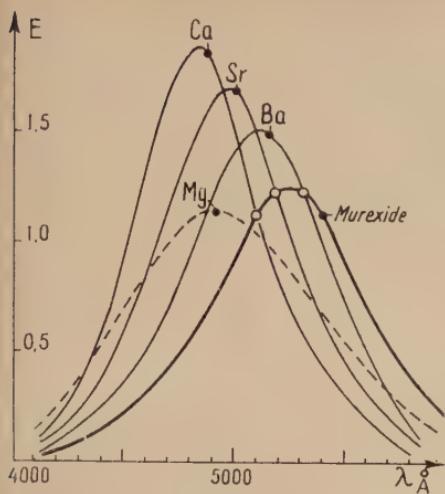


Fig. 6.

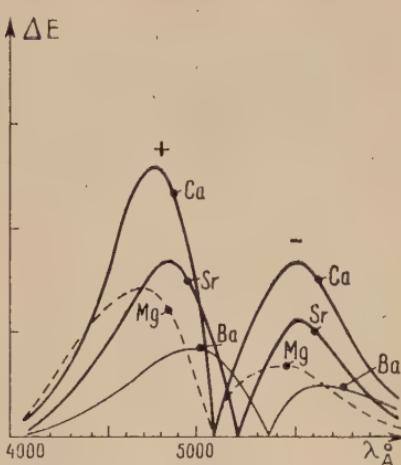


Fig. 7.

Fig. 6. — Spectre d'absorption du réactif et de ses différents complexes (avec Ca, Sr, Ba et Mg).

Fig. 7. — Sensibilité du dosage en fonction de :
(+) (augmentation de E); (—) (diminution de E).

Après avoir constaté que les anions liés aux métaux étudiés modifiaient peu la sensibilité (fig. 8), nous avons étudié l'extinction de solutions de nitrates de ces quatre ions en fonction de la concentration : la figure 9 montre dans quel domaine de concentration

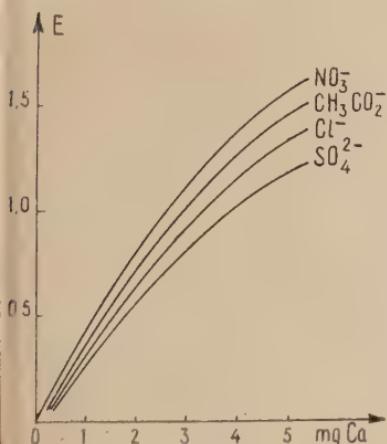


Fig. 8.

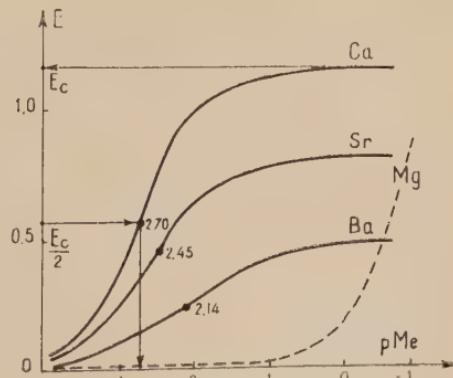


Fig. 9.

Fig. 8. — Influence des anions sur la sensibilité du dosage ; il est plus favorable d'opérer avec un nitrate qu'avec un sulfate.

Fig. 9. — Extinction propre du complexe en fonction de la concentration en Me (Ca, Sr, Ba ou Mg). On remarquera le caractère particulier de la réaction avec Mg^{2+} qui ne s'amorce qu'aux très fortes concentrations.

s'effectue le virage dû à la formation du complexe correspondant. On en déduit graphiquement la valeur de la constante d'équilibre mesurée par le pK correspondant à l'extinction $E_c/2$ (cf. réaction 1). Cette méthode, d'autant moins précise que la pente de la courbe est faible, peut être complétée par le calcul de K , toujours en utilisant la réaction (1) : chaque valeur de $E = f(M^{2+})$ conduit en effet au coefficient de dissociation $\alpha = \frac{E}{E_c}$ qui peut être mesuré avec précision.

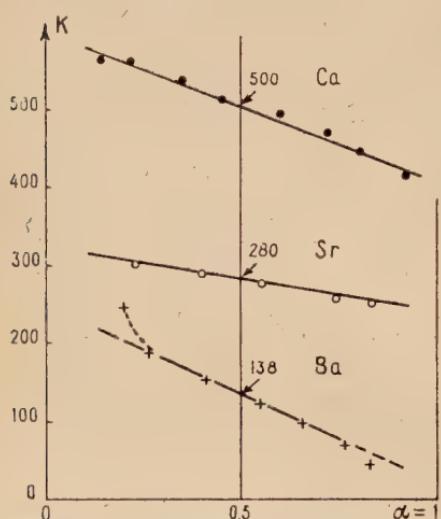


Fig. 10. — Détermination graphique de la constante d'équilibre.

La figure 10 montre qu'en fonction de α , K est loin d'être constant et nous avons adopté la valeur pour $\alpha = 1/2$. On voit également que la formation du complexe de la murexide avec le magnésium est loin d'être complète, même pour une solution saturée de $Mg(NO_3)_2$. La constante correspondante, impossible à calculer, se situe vers 0,3-0,4. La figure 9 montre qu'on pourra doser le calcium et le strontium à des concentrations comprises entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-3} M$, le dosage du baryum, trop peu sensible, n'offrant pas d'intérêt.

3) Étude de l'influence réelle du magnésium. -- D'après ce que nous venons d'établir, il semblerait que l'ion Mg^{2+} ne doive pas intervenir par formation de complexe avec la murexide. Les courbes d'étalonnage du calcium faites en présence de quantités croissantes de magnésium montrent qu'un autre phénomène intervient qui provoque une interférence négative : c'est l'effet de sel qui, fait remarquable, abaisse la sensibilité jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle l'addition de magnésium reste sans effet (fig. 11 et 12). Comme Mg^{2+} , les ions Na^+ , Li^+ , K^+ et NH_4^+ sont caractérisés par une certaine valeur de la concentration que nous appellerons « indifférente ». La découverte de ce phénomène nous a permis d'éliminer l'influence perturbatrice des ions tels que Mg^{2+} ou Na^+ en ajoutant délibérément aux essais à étudier une quantité suffisante de ces sels pour obtenir la concentration indifférente. Ce phénomène est d'autant plus intéressant que, si la valeur limite correspondante est atteinte pour un sel donné, l'addition en faibles quantités d'un

autre ion, qui seul eût provoqué une baisse brutale de sensibilité, reste cette fois sans aucun effet.

La mise en évidence de cette concentration indifférente ouvre d'intéressantes possibilités dans le domaine de l'analyse de produits industriels où il est si souvent demandé de doser rapidement, si possible sans séparation, une petite quantité d'un élément présent

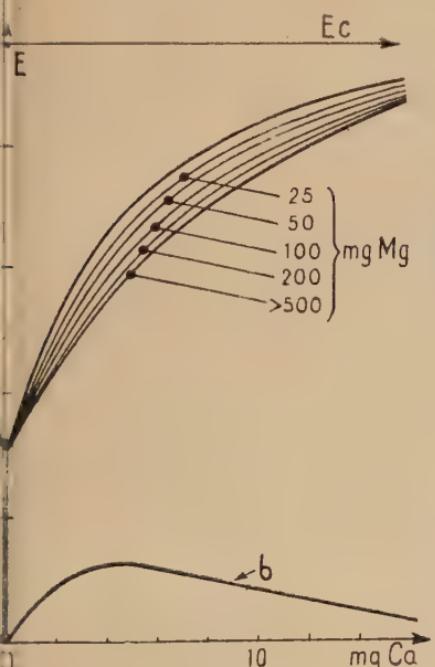


Fig. 11.

Fig. 11. — Influence de Mg^{2+} sur le dosage du calcium :
courbe b : valeur de l'interférence négative du Mg^{2+} .

Fig. 12. — Sensibilité du dosage du Ca^{2+} en présence d'ions étrangers : phénomène de concentration indifférente.

dans un grand excès d'un autre. C'est ainsi que nous avons pu doser sans séparation des teneurs de 400 p. p. m. de calcium dans le sodium métallique.

Comme on connaît un grand nombre de réactifs qui, comme la murexide, subissent un changement de coloration dans un intervalle donné de concentration en cation, il serait souhaitable qu'une telle étude soit poursuivie pour chacun d'eux pour voir s'ils présentent également ce phénomène de concentration indifférente dont on pourrait tirer un grand parti dans l'analyse.

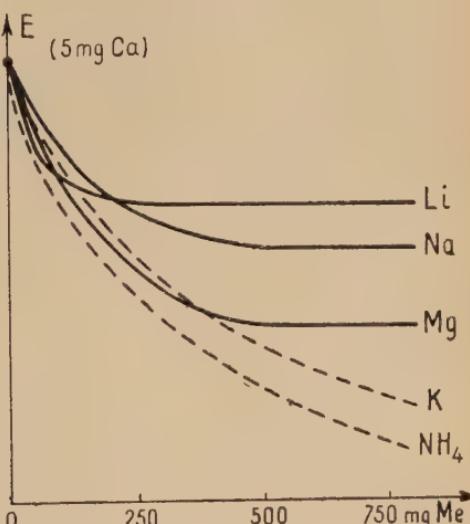


Fig. 12.

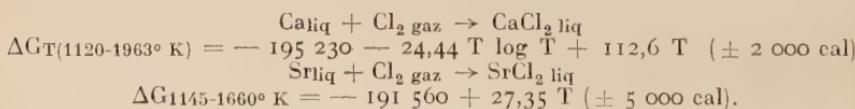
CHAPITRE IV

Le système Ca + SrCl₂ ⇌ Sr + CaCl₂ à 1000° C.

Les points de fusion des constituants se situent tous au-dessous de 900° C, le chlorure de strontium, le moins fusible, fondant à 873° C. Une étude à 900° C de la réaction aurait donc été possible, mais nous avons préféré opérer à 1 000° C pour tous les systèmes examinés.

Le diagramme thermique des alliages Ca — Sr dressé par Schottmiller, King et Kand (⁹) montre une miscibilité complète à l'état fondu. Il en est de même pour les chlorures. Comme nous avons constaté l'existence de deux phases à la température d'équilibre, le système est bivariant et la composition de l'une des phases est fonction de celle de l'autre.

Villa (¹⁰) qui a réuni dans un travail les énergies libres de formation de nombreux chlorures métalliques donne les valeurs suivantes pour les chlorures qui nous intéressent :



Il suffit de retrancher l'énergie libre de formation du chlorure de strontium de celle du chlorure de calcium, pour obtenir l'énergie libre de la réaction :



soit :

$$\Delta G_{1145-1660^\circ K} = -3\ 670 - 24,44 T \log T + 85,25 T$$

connu à 5 000 cal près, ce qui donne à 1 273° K :

$$\Delta G_{1273} = 8\ 230 \pm 5\ 000 \text{ cal}.$$

L'équilibre est favorable à la formation de Ca + SrCl₂. Cette évaluation ne tient pas compte des chaleurs de mélange des chlorures entre eux et des sels entre eux, ni des chaleurs de dissolution des

(⁹) SCHOTTMILLER, KING et KAND, *J. phys. Chem. (U.S.A.)*, 1958, **62**, 1446.

(¹⁰) VILLA, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 1950, **69**, 9.

métaux dans les sels ; nous pouvons tirer la constante K de la loi d'action de masse par :

$$\log K = \frac{-\Delta G_T}{4,574 \text{ T}} \quad \text{avec} \quad K = \frac{(Sr)(CaCl_2)}{(Ca)(SrCl_2)}$$

ce qui donne :

$$\log K = \frac{+802,4}{T} + 5,343 \log T - 18,632$$

et à 1 000° C :

$$K = 3,85 \cdot 10^{-2}$$

L'incertitude sur l'énergie libre de la réaction étant au moins égale à celle qui affecte celle de la formation de $SrCl_2$, soit 5 000 cal, les valeurs extrêmes que peut prendre K sont respectivement $27,8 \cdot 10^{-2}$ et $0,53 \cdot 10^{-2}$.

Réalisation pratique et analyse. — Pour atteindre l'équilibre nous sommes généralement partis de Ca et de $SrCl_2$, ce qui a permis de couvrir une large partie de l'isotherme. Pour les compositions extrêmes, le mélange initial était constitué soit de $SrCl_2$ et d'un alliage Sr — Ca, soit d'un mélange de calcium et des deux chlorures.

Les phases solidifiées se séparent sans difficulté. Bien nettoyée, la phase métallique ne renferme plus que de petites quantités de chlorure, correspondant à la faible solubilité des sels dans l'alliage fondu et à des inclusions inaccessibles.

La phase saline au contraire contient des quantités notables de métaux finement dispersés, qui se trouvaient en solution dans les sels fondus.

On voit que les 4 constituants de l'équilibre (Ca, Sr, $CaCl_2$, $SrCl_2$) se retrouvent dans les deux phases mais à des teneurs très différentes, grâce à quoi leur détermination est possible. Une seule et unique méthode analytique servira donc pour les deux phases. Un poids connu est dissous dans un léger excès d'acide nitrique. Dans la solution, on détermine le chlore total par gravimétrie de $AgCl$ et l'alcalinité totale par iodométrie, plus précise que le dosage alcalimétrique en retour.

Séparation Ca—Sr. — L'impossibilité de doser correctement le calcium en présence de strontium et inversement par les méthodes de séparation classiques avait fait échouer une étude de cet équilibre, entreprise dès 1951-1952. Ce n'est que par photométrie de flamme que nous avons réussi le dosage correct des ions Ca^{2+} et Sr^{2+} dans les deux phases.

Nous avons utilisé la méthode dite à étalon interne de lithium, où la raie rouge de 6 708 Å sert de raie de référence. Le dosage a été effectué en comparant les solutions inconnues à des étalons, dans des domaines de dilution où la courbe d'étalonnage se rapproche d'une droite, ce qui permet des interpolations linéaires.

Pour le dosage du calcium nous avons utilisé la raie indigo de 4 227 Å, pour celui du strontium la raie bleue de 4 607 Å.

Sur cette longueur d'onde le strontium peut être dosé sans difficulté en présence de calcium par la méthode à étalon interne de lithium. L'interférence due au calcium n'est que de 4 p. 1 000, c'est-à-dire que pour un rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Sr}} = 1$, l'erreur sur Sr sera de 4 p. 1 000 par excès. Une interférence de cet ordre, s'approchant de la limite de précision de l'appareil, peut être facilement éliminée par une légère correction.

L'interférence inverse, celle du strontium sur un dosage de calcium, est sensiblement du même ordre, soit de 5 p. 1 000 lorsqu'on se sert de la méthode directe, peu précise. Dans le cas de la méthode qui utilise la raie 6 708 Å du lithium comme référence, la présence de strontium renforce d'environ 20 p. 100 le signal Li, ce qui se traduit par des erreurs du même ordre mais par défaut sur le dosage du calcium. Nous avons levé la difficulté en réalisant plusieurs séries d'étalons dont chacun comprenait une quantité connue de Sr pour des teneurs variables de Ca. Chaque point d'analyse était placé dans un quadrilatère formé par 4 points d'étalonnage, ce qui permettait un dosage du calcium avec une précision de l'ordre de 0,3 à 0,5 p. 100.

A partir de ces différents dosages, le résultat analytique est calculé par deux approximations successives. Comme la teneur en chlore de la phase métallique est généralement de 1 p. 100 atomique, on n'en tient pas compte dans une première approximation et on calcule la composition brute de l'alliage. Devant l'impossibilité de connaître la composition réelle de l'alliage dissous dans les sels fondu, on admet que les métaux dissous se trouvent en même proportion que dans la phase métallique (voir chap. I^{er}). A l'aide de cette hypothèse on calcule la teneur en calcium et strontium des métaux en excès dans la phase saline, ce qui permet de connaître la composition des sels.

Pour la deuxième approximation, on utilise le dosage du chlore dans l'alliage, sachant que les sels contenus ont la même composition que la phase saline que l'on vient d'analyser. A l'aide de la composition corrigée de l'alliage, on réévalue les quantités de calcium et de strontium métalliques dissous dans les sels, ce qui donne la composition exacte de la phase saline.

L'opération pourrait être répétée une troisième fois mais les diffé-

rences observées sont insignifiantes et de toute façon inférieures aux erreurs analytiques. Voici le schéma d'un tel calcul analytique :

Expérience n° 8 : mélange initial : 4,0 g Ca + 12,0 g SrCl₂.

Phase métallique soumise à l'analyse 3,7975 g.

Phase saline soumise à l'analyse 7,1355 g.

	Phase métallique		Phase saline	
	Poids en g	En méq. g	Poids en g	En méq. g
Cl	0,0562	1,58	3,3200	93,63
Sr	1,176	26,84	3,211	73,29
Ca	2,556	127,54	0,565	28,19
	3,7882		7,096	Métaux en excès 7,85

Première approximation :

Phase métallique : Sr = $\frac{26,84}{154,38} = 17,39$ at p. 100 ; Ca = 84,61 at p. 100.

Phase saline : métaux dissous : Sr = $7,85 \cdot 0,1739 = 1,37$ méq ; Ca = $7,85 - 1,37 = 6,48$ méq

$SrCl_2 = 73,29 - 1,37 = 71,92$ méq d'où $SrCl_2 = 76,81$ mol p. 100

$CaCl_2 = 28,19 - 6,48 = 21,71$ méq d'où $CaCl_2 = 13,19$ mol p. 100

Deuxième approximation :

Phase métallique : sels dissous : 1,58 méq Cl, soit 1,58 — 0,768 = 1,21 SrCl₂ et 1,58 — 1,21 = 0,37 CaCl₂

d'où Sr = $26,84 - 1,21 = 25,63$ méq soit Sr = 16,77 at p. 100

Ca = $127,54 - 0,37 = 127,17$ méq soit Ca = 83,23 at p. 100

Phase saline : métaux dissous : Sr = $7,85 \cdot 0,1677 = 1,32$ méq ; Ca = $7,85 - 1,32 = 6,53$ méq

$SrCl_2 = 73,29 - 1,32 = 71,97$ méq d'où $SrCl_2 = 76,87$ mol p. 100

$CaCl_2 = 28,19 - 6,53 = 21,66$ méq d'où $CaCl_2 = 23,13$ mol p. 100

Résultat :

Phase métallique 16,77 at p. 100 Sr et 83,23 at p. 100 Ca.

Phase saline : 76,87 mol p. 100 SrCl₂ et 23,13 mol p. 100 CaCl₂.

Résultats. Les résultats obtenus avec 22 expériences réussies sont résumés sous forme d'une courbe qui représente l'isotherme à

1000°C de la réaction : $\text{Ca} + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sr} + \text{CaCl}_2$ (voir fig. 13). On a porté en abscisses la composition de la phase saline, en ordonnées celle de la phase métallique. L'absence de tout point singulier sur la courbe expérimentale confirme la miscibilité complète des métaux fondus d'une part, des chlorures d'autre part.

La valeur expérimentale moyenne de la constante $K = \frac{(\text{Sr})(\text{CaCl}_2)}{(\text{Ca})(\text{SrCl}_2)}$

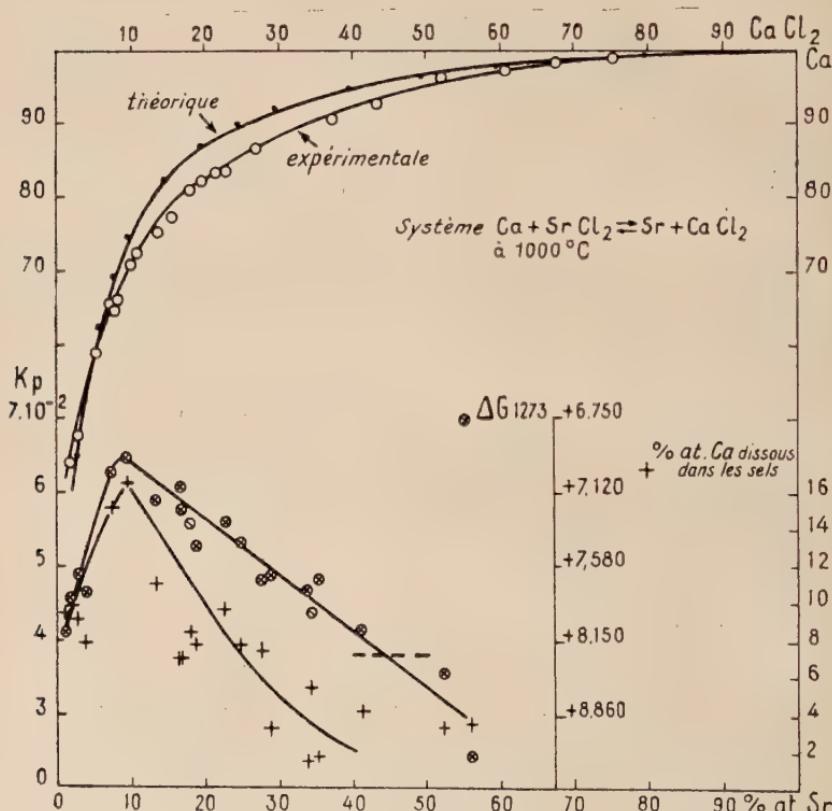


Fig. 13.

de l'équilibre est de $4,95 \cdot 10^{-2}$, les valeurs extrêmes trouvées étant de $6,45 \cdot 10^{-2}$ et de $2,43 \cdot 10^{-2}$, obtenues d'ailleurs avec des positions extrêmes pour lesquelles les dosages sont forcément moins précis, et où une petite erreur relative a une répercussion très grande sur la valeur de K . La valeur inférieure de $2,43 \cdot 10^{-2}$ est d'ailleurs isolée, la suivante atteignant déjà $3,53 \cdot 10^{-2}$. On peut donc écrire que $K = 4,95 \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$.

La valeur théorique que nous avons calculée à l'aide des chaleurs

de formation de CaCl_2 et SrCl_2 est de $3,85 \cdot 10^{-2}$ avec des écarts bien supérieurs à ceux observés expérimentalement ($27,8$ à $0,53 \cdot 10^{-2}$). On peut donc dire que l'équilibre suit la loi d'action de masse parfaite avec une excellente approximation. Nous avons reporté sur la figure 13 l'isotherme calculée à l'aide des données thermiques, à côté de l'isotherme expérimentale. On constate non seulement l'écart des deux courbes correspondant à la légère différence des constantes, mais surtout la forme non hyperbolique de l'isotherme expérimentale qui coupe l'isotherme théorique en deux points, montrant ainsi une légère non-idealité du système réel.

Ces faits ressortent mieux dans la partie inférieure de la figure 13, où nous avons tracé la courbe donnant en fonction de la composition de la phase métallique, la valeur de K (échelle de gauche) ou celle de l'énergie libre ΔG de la réaction (échelle de droite). On constate que K et ΔG varient notablement avec la composition de la phase métallique, donc aussi avec celle de la phase saline, révélant ainsi l'existence de faibles chaleurs de mélange et de plus un comportement légèrement non parfait des phases fondues.

Or, la chaleur totale de mélange du système est la somme de quatre effets thermiques qui correspondent :

- 1) à la formation de l'alliage liquide $\text{Ca} — \text{Sr}$ à partir des métaux purs,
- 2) à la formation du mélange fondu des chlorures,
- 3) à l'importante dissolution des métaux dans les sels,

4) à la faible dissolution des chlorures dans l'alliage fondu. La faible solubilité des chlorures fondus dans l'alliage étant pratiquement constante lorsque la composition de l'alliage varie, ce dernier effet ne peut être rendu responsable de la variation de ΔG . Par ailleurs il semble impossible *a priori* de déterminer lequel des trois premiers effets est à l'origine des écarts de ΔG sur la valeur théorique. Toutefois, il apparaît que la solubilité de l'alliage $\text{Ca} — \text{Sr}$ et surtout celle du calcium dans la phase saline suit de près la variation de l'énergie libre ΔG avec la composition des phases.

Nous avons tracé dans la partie inférieure de la figure 13 la courbe donnant la solubilité du calcium dans la phase saline. Pour cette courbe l'axe des abscisses correspondant à la concentration en CaCl_2 des sels, l'axe des ordonnées (échelle extérieure de droite) donne la teneur en calcium dissous. Malgré la dispersion des points expérimentaux on voit que la dissolution des métaux dans les sels semble être le phénomène qui détermine la légère non-idealité du système.

Cette conclusion paraît d'autant plus justifiée que cette dissolution correspond en réalité à la formation d'ions du type M_2^{2+} ou M_3^{2+} (voir chap. VIII) qui se ferait avec un effet thermique positif, c'est

à-dire avec absorption d'énergie, du moins pour les fortes concentrations de calcium dans l'alliage.

On pourrait en déduire que les effets thermiques n°s 1 et 2, à savoir les chaleurs de mélange à 1 000° C du calcium et du strontium d'une part, celles du CaCl_2 et SrCl_2 d'autre part, sont très faibles et que ces mélanges fondus suivent les lois des solutions parfaites.

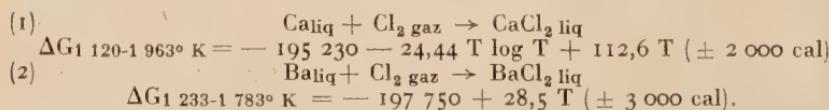
CHAPITRE V

Le système $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ à 1 000° C.

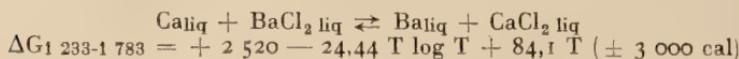
Nous avons entrepris l'étude de cette réaction à 1 000° C pour nous mettre franchement au-dessus de la température de fusion du chlorure de baryum à 960°, corps le moins fusible des corps réagissants.

Le diagramme de solidification des alliages Ca — Ba (11) indique une miscibilité totale des métaux fondus. De même les chlorures liquides sont complètement miscibles. À la température de 1 000° C, le système se présente en deux phases, l'alliage Ca — Ba d'une part, les chlorures d'autre part. Il est bivariant comme tous les systèmes que nous avons étudiés.

Les énergies libres de formation des chlorures fondus à partir des métaux fondus et de chlorure gazeux sont les suivantes (10) :



En retranchant l'équation (2) de (1), on trouve pour la réaction :



ce qui donne pour l'énergie libre à 1 000° C la valeur :

$$\Delta G_1 \text{ 273} = + 12 \ 990 \pm 3 \ 000 \text{ cal.}$$

abstraction faite des différents effets thermiques accompagnant la dissolution réciproque des constituants.

La valeur de ΔG montre que l'équilibre est assez fortement déplacé vers la formation de $\text{Ca} + \text{BaCl}_2$: en partant d'un mélange équi-

(11) E. A. SHELDON, *Thèse Université de Syracuse (N. Y.)*, 1949.

moléculaire de Ca + BaCl₂, on ne trouve que 7 p. 100 atomique de baryum dans l'alliage et 7 p. 100 de chlorure de calcium dans les sels.

A partir de l'expression pour l'énergie libre, nous trouvons pour la constante K de la loi d'action de masse :

$$K = \frac{(Ba)(CaCl_2)}{(Ca)(BaCl_2)}$$

l'équation :

$$\log K = -\frac{550,9}{T} + 5,343 \log T - 18,39,$$

ce qui donne à 1 000° C :

$$\log K_{1273} = -2,230 \quad \text{et} \quad K_{1273} = 5,89 \cdot 10^{-3}.$$

En admettant que l'incertitude sur l'énergie libre de la réaction ne soit pas supérieure à celle affectant la formation de BaCl₂, soit $\pm 3\,000$ cal, les valeurs extrêmes de K deviennent $1,80 \cdot 10^{-3}$ et $19,3 \cdot 10^{-3}$.

Réalisation pratique et analyse.

Pour préparer l'équilibre, il est préférable de partir d'un mélange de Ca + BaCl₂, qui sont les partenaires les moins réactifs. Mais en raison de la position déjà très déplacée de l'équilibre, il n'était guère possible de dépasser des teneurs de 10 p. 100 de baryum dans l'alliage avec ce mélange initial, d'autant plus que le poids moléculaire du chlorure de baryum est très élevé. Nous avons alors préparé des alliages de titre connu par fusion sous argon des métaux redistillés. Ces alliages chauffés avec du chlorure de baryum ont permis d'atteindre à l'équilibre 20 p. 100 de baryum dans la phase métallique.

Analyse. - La séparation des phases après solidification du système trempé se fait facilement. Les métaux sont soigneusement débarrassés des sels qui y sont attachés. L'alliage ne contient plus alors que les faibles quantités de chlorures qui y étaient dissous à 1 000° C.

La phase saline contient de grandes quantités de métaux correspondant à la forte solubilité du calcium et surtout du baryum dans leurs chlorures.

La détermination des quatre constituants Ca, Ba, CaCl₂ et BaCl₂ qui se trouve dans chaque phase est délicate, car elle exige de toute façon la séparation analytique du baryum indosable par photométrie de flamme en présence de calcium. En effet, l'interférence

du calcium sur un dosage de baryum est énorme, pour un rapport Ca/Ba = 1, le signal du Ba est renforcé 25 fois par celui du Ca.

La séparation du baryum, a été réalisée par la méthode classique au chromate après modification. Le chromate de baryum précipité est redissous et transformé en BaSO_4 , qui est pesé. Le point délicat de cette séparation est le lavage du chromate de baryum qui entraîne du calcium et dont la solubilité dans l'eau n'est pas négligeable. Même en lavant le précipité avec de l'eau saturée en BaCrO_4 , nous avons constaté des pertes importantes de BaCrO_4 . Finalement nous avons eu de bons résultats en lavant avec une solution contenant du chromate d'ammonium et de l'acétate d'ammonium à la concentration que possèdent ces réactifs dans la solution à analyser après la précipitation.

Pour des phases où le rapport $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$ est petit, nous avons préféré séparer le baryum à l'aide d'alcool absolu additionné d'un peu d'éther sec, qui dissout CaCl_2 , alors que BaCl_2 y est presque insoluble.

Dosage du calcium. — a) *Par voie chimique.* — Dans une première étude du système Ca + $\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ entreprise en 1952, quand nous ne disposions pas d'un photomètre à flamme, le calcium a été dosé sous forme d'oxalate après séparation du baryum à l'aide d'une des deux méthodes précédentes. La séparation à l'alcool utilisée pour un rapport Ca/Ba faible entraîne un peu de baryum dans la solution alcoolique. On y précipite alors simultanément CaC_2O_4 + BaSO_4 et sépare le calcium par redissolution dans HCl suivie d'une nouvelle précipitation à l'état de CaC_2O_4 .

b) *Par photométrie de flamme*, dans une deuxième série d'essais entrepris en 1957. Sur la raie indigo 4227 Å du calcium, l'interférence du baryum est de 3 p. 1 000 seulement. Par ailleurs, la présence de baryum n'agit pas sur le circuit de l'échalon interne de lithium de sorte que nous avons pu utiliser cette méthode pour le dosage du calcium. Malgré ces circonstances favorables nous avons jugé utile d'opérer avec des solutions étalons contenant une constante quantité de 4 000 p. p. m. de baryum. Les solutions à doser étaient également ajustées à cette concentration. La précision de ces dosages, meilleure que 1 p. 100, était nettement supérieure à celle de la méthode à l'oxalate.

Essais de séparation de la suspension métallique Ca—Ba, dans les sels.

Dans le chapitre I^{er} consacré à la partie théorique, nous avons signalé l'intérêt qu'il y aurait à connaître la véritable composition de l'alliage dissous à 1 000° dans les chlorures fondus. Le calcium

et le baryum étant les alcalino-terreux les plus différents (le cas du magnésium est sans intérêt, voir chap. VII), les chances de réussir la séparation du brouillard métallique inclus dans les sels semblaient les plus favorables ici. Voici les différentes méthodes que nous avons essayées, d'ailleurs sans succès !

1) Séparation dans l'ammoniac liquide. — Les métaux alcalino-terreux sont solubles dans l'ammoniac liquide en formant des métaux-ammonium, tandis que les chlorures donnent des composés d'addition $MCl_2 \cdot xNH_3$ pulvérulents. Mais des essais de broyage de phases salines sous ammoniae liquide, suivis de filtration nous ont donné des résultats décevants.

2) Séparation par l'alcool. — *a)* Une oxydation à l'air humide transforme la suspension métallique en oxyde ou hydroxyde. Ces corps sont insolubles dans l'alcool à 35 p. 100, alors que $CaCl_2$ et $BaCl_2$ s'y dissolvent. Nous avons fait de nombreux essais sur des mélanges de $BaCl_2 + BaO$; $CaCl_2 + CaO$, enfin $BaCl_2 - CaCl_2 - BaO - CaO$, préparés par fusion. Broyés dans l'alcool à 35 p. 100, nous avons certes constaté la dissolution des chlorures, mais elle s'accompagne partiellement d'une dissolution des hydroxydes. La chaux surtout passe notablement en solution dans l'alcool à 35 p. 100. Plusieurs phases salines furent néanmoins soumises à ce traitement, sans aucun résultat convaincant.

b) Nous avons ensuite essayé de séparer la totalité du chlorure de calcium et une partie du chlorure de baryum des oxydes métalliques en broyant la phase saline dans l'alcool absolu. La séparation réussit bien sur des mélanges de $BaCl_2 + CaCl_2$ en poudre, mais déjà avec des mélanges obtenus par fusion on ne dissout que 80 p. 100 environ du $CaCl_2$ présent. Les résultats sont encore plus décevants lorsqu'on essaye le traitement sur une phase saline. Remarquons que la séparation $BaCl_2 - CaCl_2$ réussit en absence d'oxydes, surtout lorsqu'il y a peu de $CaCl_2$ présent.

3) Séparation des métaux sous forme de carbonates. — Nous avons pensé réussir la séparation en carbonatant les hydroxydes métalliques résultant de la suspension dans les sels solidifiés.

Pour cela nous avons fait passer un courant de CO_2 dans une solution concentrée de $BaCl_2 + CaCl_2$ contenant en suspension les hydroxydes $Ba(OH)_2$ et $Ca(OH)_2$. Après dilution on filtre les carbonates obtenus qu'on analyse. Malheureusement, même en solution concentrée, il y a des réactions d'échange entre les constituants avec formation de $BaCO_3$ au détriment de $CaCO_3$. Les carbonates obtenus étaient d'autant plus riches en $BaCO_3$ que le temps de passage de CO_2 était plus grand.

Ces tentatives de séparation restant infructueuses, nous avons admis que les métaux Ca — Ba dissous dans les chlorures fondus se trouvent dans la même proportion que dans l'alliage constituant la phase métallique. Le calcul de la composition des phases à partir des données analytiques se fait alors exactement de la même façon que pour le système Ca — SrCl₂, étudié au chapitre précédent.

Résultats. — Chaque série d'essais, celle de 1952 et celle de 1956 comprenait une vingtaine d'expériences, dont les résultats ont permis de tracer l'isotherme reproduite dans la figure 14. On remarque

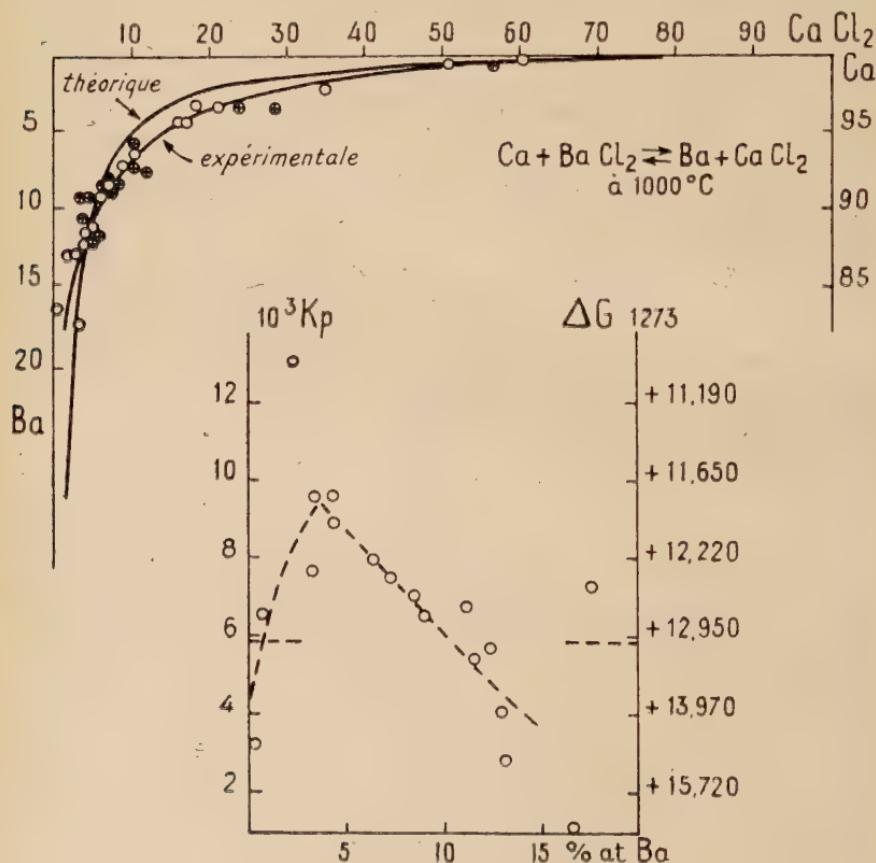


Fig. 14.

que la dispersion des points expérimentaux est beaucoup moins forte pour la deuxième série, où le calcium fut dosé par photométrie de flamme.

Les concentrations de baryum qui ont pu être atteintes s'échelonnent entre 0,2 et 18 p. 100 at. Pour des phases métalliques à titre de baryum supérieur, l'analyse de la phase saline aboutit à des résultats impossibles lorsque l'on admet comme nous avons dû le faire, que l'alliage dissous dans les sels fondus possède la même composition que la phase métallique. Dans tous les cas nous avons vérifié que la précision de nos méthodes de dosage n'était pas en cause. Cela prouve bien que l'hypothèse du caractère parfait de la solution des métaux dans les sels n'est vraie qu'en première approximation.

Nous avons tracé sur la figure 14 l'isotherme théorique calculée à partir de la constante $K = 5,89 \cdot 10^{-3}$. La moyenne des constantes trouvées expérimentalement est pour la première série d'essais $K = 7,35 \cdot 10^{-3}$, avec des valeurs extrêmes de 3,88 et $13,65 \cdot 10^{-3}$. Pour la deuxième série, plus précise $K = 6,47 \cdot 10^{-3}$, valeurs extrêmes 2,81 et $8,90 \cdot 10^{-3}$. La moyenne générale de K étant de $7,0 \cdot 10^{-3}$ et l'incertitude sur la constante théorique donnant une valeur comprise entre 1,80 et $19,3 \cdot 10^{-3}$, on voit que les valeurs expérimentales s'accordent bien avec la valeur calculée à l'aide des données thermiques. On peut donc dire que l'équilibre $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ suit la loi d'action de masse. On voit toutefois sur la figure 14 que l'isotherme expérimentale s'écarte de la courbe théorique qu'elle coupe d'ailleurs en deux points.

Dans la partie inférieure de la figure 14 nous avons tracé la courbe donnant la constante K et l'énergie libre de la réaction en fonction de la composition de la phase métallique. On constate que l'énergie libre ΔG varie avec la composition des phases révélant ainsi l'existence de chaleurs de mélange non négligeables.

L'effet total est la somme des chaleurs de mélange du calcium et du baryum d'une part, des chlorures fondus d'autre part et de la chaleur de dissolution des métaux dans les sels. La solubilité des chlorures dans les métaux fondus étant très faible, son influence thermique peut être négligée.

En raison de la position déjà extrême de l'équilibre en faveur de $\text{Ca} + \text{BaCl}_2$, il n'a pas été possible d'étudier la variation de la solubilité des métaux dans les sels pour des teneurs suffisamment élevées de baryum dans l'alliage, comme nous l'avons fait pour le système $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Cl}$.

On voit sur la courbe (fig. 14) que l'effet thermique de mélange est tout d'abord faiblement négatif, mais prend des valeurs positives importantes quand le titre de baryum de l'alliage dépasse 10 p. 100. Ce fait semble dû à la grande solubilité du baryum dans son chlorure, qui atteint 46 p. 100 à 1000°C et on peut penser que c'est cette solubilité, c'est-à-dire la formation des ions Ba_2^{2+} , qui est responsable du comportement légèrement non idéal de l'équilibre.

CHAPITRE VI

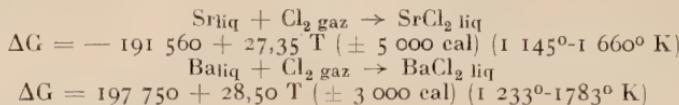
Le système Sr + BaCl₂ ⇌ Ba + SrCl₂.

Comme pour les réactions précédentes, celle-ci a été étudiée à 1 000° C. Les métaux strontium et baryum d'une part (¹²), leurs chlorures d'autre part, sont complètement miscibles à l'état fondu ainsi qu'il ressort des diagrammes de solidification correspondants. Nous sommes encore en présence d'un système bivariant, formé de trois constituants et de deux phases, métallique et saline comme c'est le cas pour tous les équilibres de cette série.

Nous déduisons l'énergie libre de la réaction :



des énergies de formation des chlorures, indiquées par Villa (¹⁰) :



d'où il résulte pour :



$$\Delta G_{1\ 233\text{-}1\ 660^{\circ} \text{ K}} = + 6\ 190 - 1,15 T (\pm 5\ 000 \text{ cal})$$

ce qui donne pour l'énergie libre à 1 000° C :

$$\Delta G_{1\ 273} = 4\ 725 \pm 5\ 000 \text{ cal},$$

valeur qui ne tient pas compte des effets thermiques apparaissant lors de la dissolution réciproque des constituants.

La faible valeur positive de l'énergie libre indique que l'équilibre penche légèrement vers la formation de Sr + BaCl₂. Cette position est donc favorable à l'étude de l'isotherme. En partant de la formule donnant l'énergie libre de la réaction, l'expression de la loi d'action de masse :

$$K = \frac{(\text{Ba})(\text{SrCl}_2)}{(\text{Sr})(\text{BaCl}_2)} \text{ devient } \log K_T = -\frac{1,353}{T} + 0,252,$$

ce qui donne à 1 000° C :

$$\log K_{1\ 273} = -0,810 \text{ et } K_{1\ 273} = 0,155.$$

(¹²) G. HIRST, *Thèse Syracuse* (N. Y.), 1953.

L'incertitude sur la valeur de l'énergie libre étant au moins égale à celle affectant ΔG_{SrCl_2} , soit $\pm 5\,000$ cal, les valeurs extrêmes de K_{1273} sont respectivement de $2,14 \cdot 10^{-2}$ et de $1,12$. On pouvait trouver la même valeur de K_t en divisant la constante de l'équilibre $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ par celle de $\text{Ca} + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sr} + \text{CaCl}_2$.

Réalisation pratique et analyse. — Comme notre réserve de métaux alcalino-terreux comportait beaucoup plus de baryum que de strontium, nous avons réalisé la plupart des équilibres en partant d'un mélange de baryum et de chlorure de strontium. Quelques points ont été atteints à l'aide du mélange inverse $\text{Sr} + \text{BaCl}_2$, ou à l'aide de mélanges ternaires de $\text{Ba} + \text{Sr} + \text{BaCl}_2$.

A l'aide d'une vingtaine d'expériences bien réussies, nous avons ainsi pu parcourir l'isotherme entre 2,5 et 75 p. 100 de baryum et 80 et 1,5 p. 100 at. de chlorure de strontium.

La séparation des phases trempées se fait facilement. La phase métallique, brillante à l'ouverture du tube, se ternit rapidement à l'air. La phase saline était généralement très foncée en raison de sa forte teneur en métaux dispersés qui y étaient dissous à l'état fondu. Aucune odeur d'ammoniac ne s'en dégageait, démontrant ainsi l'absence d'azote dans le tube à réaction au moment de la fermeture.

L'analyse exigeait ici encore une séparation du baryum. Nous avons utilisé la méthode au chromate comme dans le cas de la séparation $\text{Ca} - \text{Ba}$, traitée au chapitre précédent. Toutefois dans la séparation $\text{Sr} - \text{Ba}$, la détermination du baryum sous forme de sulfate nous a donné de mauvais résultats. Malgré une première séparation sous forme de BaCrO_4 , 5 à 10 p. 100 de sulfate de strontium étaient encore entraînés par le sulfate de baryum. Nous avons alors opéré par double précipitation du baryum à l'état de BaCrO_4 , procédé qui nous a donné satisfaction grâce à une mise au point des lavages successifs. Le premier précipité de BaCrO_4 est lavé trois fois avec une solution contenant le tampon l'acétate d'ammonium et le réactif le bichromate d'ammonium à une concentration sensiblement voisine de celle du filtrat. Il est redissous dans 30 cm^3 environ d'acide nitrique dilué huit fois et reprécipité ; le lavage de ce deuxième précipité s'effectue comme précédemment, mais on le fait suivre d'un autre lavage pour éliminer les ions chromates non liés au baryum, en traitant le précipité trois fois avec une solution diluée d'acétate d'ammonium ammoniacale. Dans ce dernier précipité de BaCrO_4 , le baryum est déterminé par titrage iodométrique de l'ion chromate. Cette méthode a donné des résultats exacts à 1 p. 100 près.

Le dosage du strontium fut effectué par photométrie de flamme sur la raie bleue de 4 607 Å à l'aide de la méthode à étalon interne de lithium. Avec une flamme d'acétylène l'interférence sur le stron-

tium est de 10 p. 1 000, donc non négligeable. Nous l'avons d'ailleurs éliminée en opérant avec des solutions étalons contenant une quantité constante (2 000 p. p. m.) de baryum. Les solutions à doser dont la teneur en baryum était connue grâce à l'analyse étaient également ajustées à cette valeur. Dans ces conditions la précision du dosage de strontium était de l'ordre de 0,5 p. 100.

Résultats. - Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'isotherme de 1 000° C reproduite sur la figure 15. Nous y avons tracé

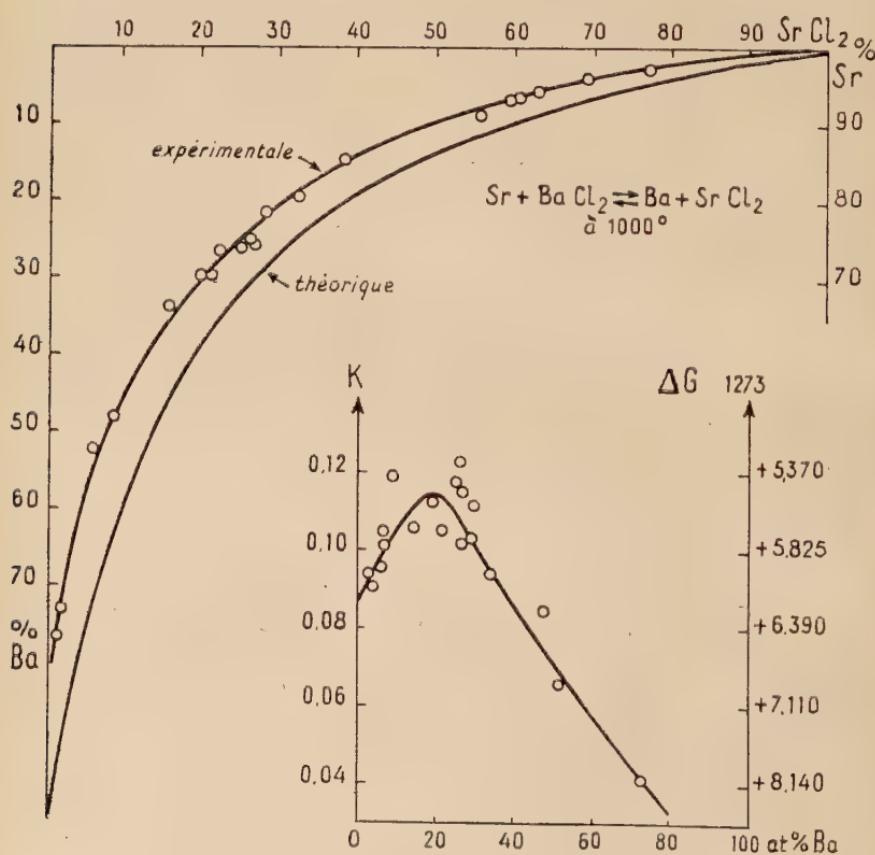


Fig. 15.

également l'isotherme théorique calculée à partir de la constante $K = 0,155$ évaluée à l'aide des données thermodynamiques. La moyenne des constantes expérimentales est de 0,0994, soit 0,10 avec des valeurs extrêmes de 0,042 et 0,123, alors que l'incertitude sur

l'énergie libre s'exprime par une dispersion beaucoup plus grande de la constante K théorique, étalée de 0,021 à 1,12. L'équilibre suit donc la loi d'action de masse parfaite de façon très satisfaisante, d'autant plus que la valeur inférieure de la constante expérimentale $K = 0,042$ est unique et correspond au point extrême de composition 73 p. 100 de baryum et 1,51 p. 100 de chlorure de strontium.

Remarquons encore que le rapport des constantes expérimentales moyennes des équilibres $\text{Ca} - \text{Ba} - \text{Cl}$ et $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Cl}$ donnerait $K = \frac{7,0}{4,95} \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 0,142$, valeur très voisine de la constante calculée.

Néanmoins l'isotherme expérimentale s'écarte systématiquement de la courbe théorique sans la couper, ce qui était le cas pour les équilibres étudiés précédemment. Pour faire apparaître la variation de l'énergie libre et de K qui correspond à cet écart, nous avons tracé dans la partie inférieure de la figure 15 la courbe donnant K_p et ΔG en fonction de la composition de la phase métallique. On observe une variation notable de ces grandeurs ce qui montre l'existence de faibles chaleurs de mélange et, partant, une légère non-idealité des phases fondues. La variation globale de l'énergie libre à température constante est la somme des chaleurs de mélange des métaux formant l'alliage, des sels formant la phase saline et surtout de la chaleur de dissolution des métaux dans les sels fondus, et peut-être aussi celle concernant la solubilité des sels dans les métaux. En effet, contrairement à ce que nous avons observé pour les systèmes précédents, les sels semblent se dissoudre notablement

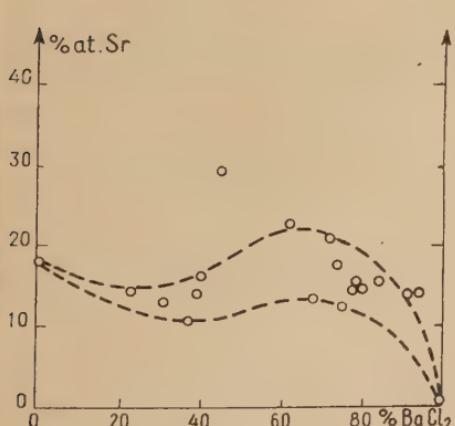


Fig. 16.

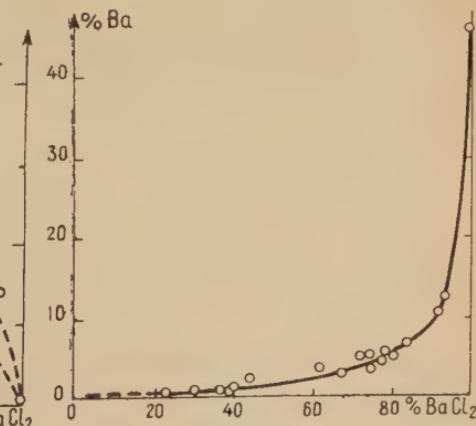


Fig. 17.

Fig. 16. — Solubilité du strontium dans la phase saline de l'équilibre : $\text{Sr} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{SrCl}_2$.

Fig. 17. — Solubilité du baryum dans la phase saline du même équilibre.

dans l'alliage Sr — Ba (jusqu'à 9 p. 100), à moins qu'il s'agisse d'inclusions impossibles à éliminer avant l'analyse.

Nous avons tracé les courbes donnant en fonction de la composition de l'alliage la solubilité du strontium (fig. 16) et du baryum (fig. 17) dans la phase saline fondu. On voit que la solubilité du baryum augmente à peu près linéairement avec sa teneur dans la phase métallique. Par contre, la solubilité du strontium semble passer par un minimum pour une composition de l'alliage de 25 p. 100 atomique de baryum, pour laquelle ΔG est à peu près maximum (fig. 15). Il est vrai que la dispersion des points expérimentaux, notamment pour les faibles teneurs en baryum de l'alliage, rend cette conclusion hasardeuse. Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que les valeurs de ces solubilités sont calculées en admettant que la solution de l'alliage dans les sels soit idéale, c'est-à-dire que l'alliage dissous ait la même composition que celui qui surnage.

Malgré ces imprécisions, les faits semblent montrer que la faible non-idéalité du système est due en premier lieu à l'effet thermique accompagnant la dissolution des métaux dans leurs chlorures, c'est-à-dire à la formation d'ions Sr_2^{2+} , Sr_3^{2+} et Ba_2^{2+} .

CHAPITRE VII

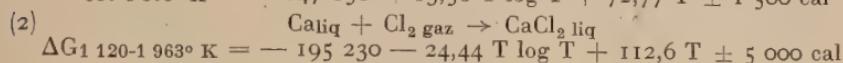
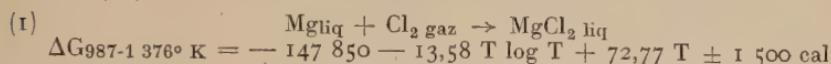
Le système $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ à 860 et 1 000° C.

C'est le premier système entre sels et métaux alcalino-terreux dont nous avons entrepris l'étude. En raison de sa position extrême en faveur de $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$, il n'y avait *a priori* que peu d'espoir de pouvoir tracer une isotherme de façon satisfaisante. Dans ces conditions, cette étude nous a surtout fourni l'occasion de mettre au point des méthodes analytiques permettant de doser des traces de calcium dans le magnésium et *vice versa*.

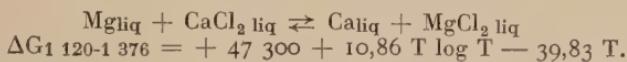
Les diagrammes de solidification des alliages Ca — Mg et des sels $\text{CaCl}_2 — \text{MgCl}_2$ indiquent une miscibilité totale à l'état fondu. La formation du composé intermétallique CaMg_2 n'était pas gênante, puisque son point de fusion se trouve à 714° C.

Nous sommes donc en présence d'un système bivariant. Les énergies libres de formation des chlorures fondus à partir des métaux

fondus et de chlore gazeux sont données par les équations suivantes (10) :



ce qui nous donne pour la réaction :



On en déduit la constante théorique de la loi d'action de masse :

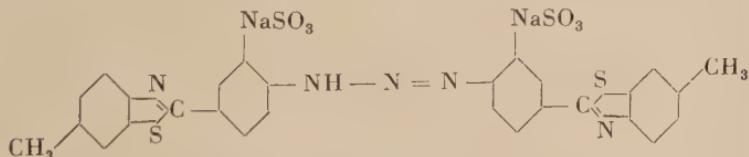
$$K_p = \frac{(\text{Ca})(\text{MgCl}_2)}{(\text{Mg})(\text{CaCl}_2)}$$

$$\log K_p = -\frac{10\ 120}{T} - 2,374 \log T + 8,708.$$

$K_p = 1,58 \cdot 10^{-7}$ à $1\ 000^\circ \text{ C}$ et $2,0 \cdot 10^{-8}$ à 860° C pour $\Delta G = +39\ 600 \pm 5\ 000 \text{ cal}$.

L'équilibre est complètement déplacé vers $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$. A l'aide de ces valeurs de K on peut calculer qu'en partant d'un mélange équimoléculaire des corps réagissants : $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$ à $1\ 000^\circ \text{ C}$ la phase métallique sera constituée par du magnésium à 99,96 p. 100 at., la phase saline par du chlorure de calcium ayant la même pureté. Dans la pratique les teneurs en calcium du magnésium et en MgCl_2 du CaCl_2 sont un peu plus grandes, mais restent à la limite des possibilités analytiques.

Nous nous sommes donc attachée à améliorer les méthodes analytiques existantes en vue de les rendre aptes à résoudre ce problème, surtout celui du dosage de traces de calcium dans le magnésium. Le problème inverse, la détermination de traces de magnésium dans le calcium, peut être résolu par le dosage colorimétrique à l'aide du jaune thiazole J ou « jaune titane » :



Nous avons opéré avec un colorimètre Lange selon le mode opératoire proposé par Urbach et Baril (13). La précision obtenue ne dépassait guère 3 p. 100 dans des conditions favorables et était certainement bien moins bonne dans notre cas.

(13) URBACH et BARIL, *Mikrochemie*, 1933, 14, 363.

Dosage du calcium. — Nous avons donné au chapitre III les détails des méthodes employées. Signalons ici que nous avons successivement utilisé les méthodes suivantes :

- dosage colorimétrique à l'aide du tungstate de calcium,
- dosage colorimétrique par la murexide (purpuréate d'ammonium),

— dosage par photométrie de flamme : l'interférence du magnésium sur le dosage du calcium (4227 \AA) est de 6 p. 1 000. Nous en avons tenu compte en corrigeant les résultats obtenus. La valeur non négligeable de cette interférence ne permet pas d'espérer une grande précision dans le cas de dosages où le rapport Mg/Ca dépasse la valeur 100, comme c'était souvent le cas au cours de cette étude. La méthode colorimétrique à l'aide de la murexide est alors préférable, puisque le dosage peut être effectué quel que soit le rapport Mg/Ca.

Lorsque le rapport Mg/Ca est inférieur à 50, on peut aussi se servir du titrage complexométrique à l'aide du complexon III (sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétracétique). Cette méthode très rapide donne avec une bonne précision la somme Mg + Ca, en présence de noir ériochrome T, et le calcium en présence de murexide qui sert ici d'indicateur.

Résultats. — Nous avons étudié la réaction à 860° et 1000° C . En partant de Mg + CaCl_2 en proportions variables, la phase métallique contient à 1000° C environ $\frac{1}{1000}$ de calcium, la phase saline $\frac{1}{1000}$ de chlorure de magnésium. En partant d'un mélange ternaire Mg + CaCl_2 + MgCl_2 , la phase saline aura pratiquement la composition CaCl_2 + MgCl_2 initiale, mais le calcium n'est plus dosable dans les métaux. Il en sera de même pour le chlorure de magnésium, lorsque le mélange initial est composé de CaCl_2 + Mg + Ca. A 860° C ces concentrations sont encore au moins dix fois plus faibles, et malgré nos efforts nous ne sommes pas arrivés à des résultats cohérents.

Après la mise au point des différentes méthodes analytiques, nous avons fait une série d'expériences à 1000° C , en partant d'un mélange initial de 1 Mg pour 1 CaCl_2 , auquel on ajoutait des quantités croissantes de calcium métallique. Dans ces conditions, la phase métallique est constituée par un alliage Mg — Ca, la phase saline par CaCl_2 contenant des traces de MgCl_2 particulièrement difficiles à doser.

Cette partie nous a semblé intéressante par le fait que les alliages Mg — Ca forment un composé intermétallique défini de formule

CaMg_2 fondant à 714°C , cas qui ne s'était pas présenté avec les autres métaux alcalino-terreux Ca, Sr, Ba, qui ne forment que des séries continues de cristaux mixtes. On constate en effet que la constante de la loi d'action de masse augmente considérablement avec la concentration en calcium de l'alliage. Nous avons tracé dans la figure 19 la courbe donnant la valeur de l'énergie libre

Fig. 18.

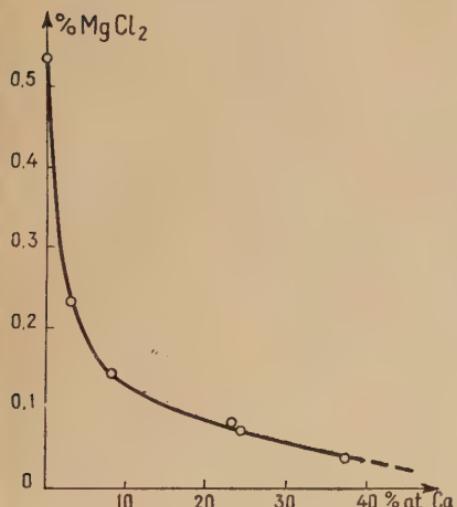


Fig. 19.

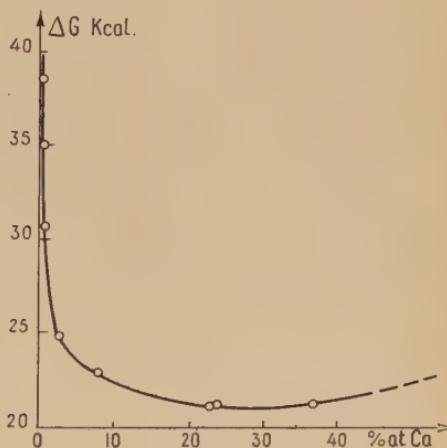


Fig. 18. — Isotherme de l'équilibre :
 $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ à $1\ 000^\circ \text{C}$.

Fig. 19. — Variation de l'énergie libre de la réaction :
 $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ à $1\ 000^\circ \text{C}$.

Fig. 20. — Solubilité du calcium dans la phase saline du même équilibre.

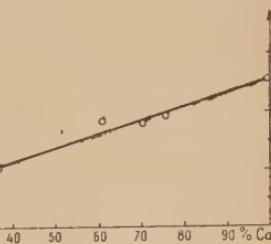


Fig. 20.

de la réaction, qui est proportionnelle à $\log K_p$. Cette courbe part de la valeur théorique de $\Delta G = + 39\ 600 \text{ cal} \pm 5\ 000$; le point à 0,05 p. 100 est dû à une mesure de solubilité de J. W. Tomlinson (14); les autres points correspondent à ceux de la figure 18. On observe une chute très rapide de ΔG qui semble passer par un minimum vers 30 p. 100 at. de Ca, ce qui correspond au composé CaMg_2 . Cette chute de l'ordre de 18 000 cal correspond à peu près à l'enthalpie de formation de ce corps pour lequel on trouve dans les tables des valeurs $\Delta H_{298} = -15\ 600$ à $-21\ 300$ et indiquerait que CaMg_2 n'est que partiellement dissocié à $1\ 000^\circ \text{C}$.

Nous avons essayé d'évaluer cette dissociation en calculant l'énergie libre de la réaction :



Malheureusement ni l'entropie de formation et de fusion, ni les chaleurs spécifiques à l'état solide et liquide de ce corps ne sont connues. Une estimation grossière de ces inconnues nous a permis d'évaluer la dissociation de CaMg_2 à $1\ 000^\circ$ à 75 p. 100 environ. En tenant compte des incertitudes très grandes affectant K_p et donc ΔG non seulement pour la valeur théorique, mais surtout pour les valeurs expérimentales pour lesquelles les dosages des traces de MgCl_2 dans la phase saline sont décisives, il semble néanmoins sûr que la diminution de ΔG soit due en premier lieu à la formation partielle du composé CaMg_2 . Il est regrettable que les dosages ne nous aient pas permis de prolonger la courbe pour des teneurs en calcium plus élevées, où l'on pouvait s'attendre à une augmentation de ΔG .

Un autre fait semble confirmer ces déductions. Nous avons tracé dans la figure 20 la courbe donnant à $1\ 000^\circ \text{ C}$ la solubilité du calcium dans la phase saline (CaCl_2) en fonction de sa teneur dans l'alliage. On constate que dès que le titre du calcium atteint 2 p. 100, cette solubilité est pratiquement constante. Elle ne croît qu'à partir d'alliages contenant plus de 40 p. 100 de calcium. Cette solubilité constante n'est pas forcément en contradiction avec une importante dissociation de CaMg_2 . En effet, la figure 19 montre qu'entre 2 et 33 p. 100 de calcium dans l'alliage, l'énergie libre de la réaction diminue d'environ 5 000 cal. Cet effet thermique correspond exclusivement à la formation de CaMg_2 et il représente environ le quart de l'énergie libre de formation de CaMg_2 à la température ordinaire. On trouverait donc, en première approximation, un coefficient de dissociation de 75 p. 100.

CHAPITRE VIII

Les solutions métal-sel et le problème des sous-chlorures alcalino-terreux.

L'expérience a montré depuis fort longtemps que les métaux alcalino-terreux se dissolvent notablement dans leurs halogénures fondus. Ce fait a conduit les chercheurs à admettre la formation de composés intermédiaires, dont le type le plus simple serait MX ou M_2X_2 ,

(¹⁴) J. W. TOMLINSON, *Physico-Chem. Measurements High Temp.*, 1959, 247.

M étant un métal alcalino-terreux et X un halogène. Déjà Moissan (15), et après lui de nombreux auteurs, ont attribué la couleur rouge ou violacée des produits obtenus par fusion du métal avec son halogénure à la formation d'un sous-sel. Un travail important a notamment été fourni par Guntz et Benoit (16) qui ont conclu à l'existence des sous-halogénures du type MX. Plus récemment Cubicciotti et Thurmond (17), Schäfer et Niklas (5), Tomlinson (14), ont étudié les systèmes du type M — MX par analyse thermique.

Les produits obtenus par ces auteurs étaient gris clair et Wehner (18) a pu montrer que les colorations rouge ou violette observées antérieurement semblaient en réalité être dues à la formation d'un chloronitrure du type Ca_3NCl .

Wehner (18), Ehrlich et Gentsch (19) ont examiné les produits gris obtenus par réaction du calcium sur le chlorure de calcium aux rayons X et ont conclu à l'existence d'un sous-chlorure de formule CaCl . Mais le volume d'hydrogène dégagé au contact de l'eau par ces produits était toujours très inférieur à celui exigé par la théorie (entre 5 et 36 p. 100 du volume théorique).

Au cours de nos expériences nous avons toujours observé la forte solubilité des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondus et, dès 1948, nous avons essayé de nous rendre compte s'il y avait formation de sous-chlorure. Pour cela nous avons procédé à l'analyse thermique des systèmes : Ca — Cl, Sr — Cl, Ba — Cl, surtout du côté des mélanges riches en chlorures.

Le dispositif utilisé comprenait un tube de porcelaine dans lequel était placé un creuset en acier décarburé, contenant le mélange réagissant sous atmosphère d'argon. Un couple Pt — PtRh ou Cr — Al dans une gaine d'acier plongeait dans le sel fondu et permettait aussi l'agitation. Dans certains essais nous avions réalisé une agitation mécanique en vue de garantir l'homogénéité de la masse et de faciliter les échanges thermiques. Les courbes de refroidissement et d'échauffement étaient enregistrées photographiquement. Les résultats de ces analyses thermiques étaient assez décevants, car il était très difficile d'obtenir des résultats reproductibles. Par ailleurs les courbes montraient de nombreux accidents que nous n'avons pas toujours pu interpréter de façon satisfaisante. En accord avec Tomlinson (14), nous pensons que la faiblesse des effets thermiques observés, la mauvaise transmission de la chaleur et les phénomènes de surfusion sont à l'origine de ces difficultés qui sont partiellement

(15) MOISSAN, C. R., 1898, **127**, 29 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1899 [7], **18**, 311.

(16) GUNTZ et BENOIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 709.

(17) CUBICCIOTTI et THURMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2149.

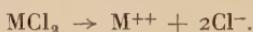
(18) WEHNER, *Z. anorg. Chem.*, 1954, **32**, 337.

(19) EHRЛИCH et GENTSCH, *Naturw.*, 1953, **40**, 460.

levées par l'analyse thermique différentielle et l'observation des courbes d'échauffement.

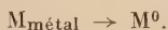
Néanmoins nous avons pu constater qu'aucune donnée n'indique avec certitude la formation d'un sous-chlorure défini et cristallisé. Dans ces conditions et dans l'état actuel de nos connaissances, il semble beaucoup plus intéressant d'utiliser les résultats obtenus en vue de l'étude de la nature des solutions des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondu.

Pour cela nous allons appliquer les lois de Raoult aux solutions diluées de métal alcalino-terreux dans son chlorure fondu. Rappelons tout d'abord que, d'une façon générale, les sels fondus et notamment les halogénures alcalins et alcalino-terreux sont complètement dissociés. On a donc :



En dissolvant le métal M dans son chlorure fondu plusieurs cas sont possibles suivant la nature de la solution obtenue (voir système Cl — CdCl₂, Grjotheim (²⁰)) :

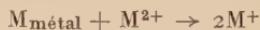
1) En cas de dissolution atomique, on a :



En appelant n_M et n_{MCl_2} la concentration du métal alcalino-terreux et de son chlorure dans le mélange, $N_{\text{M}^{++}}$ celle de l'ion M^{2+} , on aura :

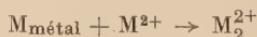
$$N_{\text{M}^{++}} = \frac{n_{\text{MCl}_2}}{n_{\text{MCl}_2} + n_M}.$$

2) Formation d'ions M^+ suivant :



$$N_{\text{M}^+} = \frac{n_{\text{MCl}_2} - n_M}{n_{\text{MCl}_2} + n_M}.$$

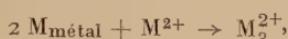
3) Formation d'ions M_2^{2+} suivant :



$$N_{\text{M}_2^{2+}} = \frac{n_{\text{MCl}_2} - n_M}{n_{\text{MCl}_2}}.$$

(²⁰) K. GRJOTHEIM, F. GRÖNVOLD et J. KROGH-MOE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5824.

4) En dehors de ces trois cas les plus simples, on peut envisager dans certains cas la formation d'ions M_3^{2+} suivant :



et l'on a :

$$N_{M^{2+}} = \frac{\frac{n_{MCl_2}}{2} - \frac{1}{2} n_M}{n_{MCl_2}}.$$

En admettant que les solutions des métaux dans leurs halogénures suivent la loi de Raoult (ce qui semble vérifié) et qu'il n'y a pas formation de cristaux mixtes, on peut appliquer l'équation de Clau-sius-Clapeyron :

$$L_f = \frac{-R \ln N_{M^{2+}}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} = \frac{-4,573 \log N_{M^{2+}}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}}$$

dans laquelle L_f est la chaleur de fusion du chlorure MCl_2 , T_0 le point de fusion de MCl_2 et T le point de cristallisation commençante de la solution de M dans MCl_2 .

On voit que suivant le mécanisme de la dissolution, la valeur $N_{M^{2+}}$ varie et avec elle la chaleur de fusion déterminée à l'aide de la formule ci-dessus. En comparant la valeur de L_f ainsi déterminée à celle obtenue par calorimétrie et extraite des tables, on peut espérer pouvoir se faire une idée sur la nature des solutions des métaux alcalino-terreux dans leurs sels fondus. Voici les résultats tirés de nos courbes de refroidissement des mélanges $M — MCl_2$.

1° $Ca — CaCl_2$, chaleur de fusion, $L_f = 6,8 \pm 0,1$ kcal/mol $CaCl^2$.

Nature de la solution . . .	Ca^0	Ca_2^{2+}	Ca^+	Ca_3^{2+}
L_f en kcal/mol.	$12,3 \pm 3$	$15,2 \pm 3$	$26,7 \pm 7$	$7,1 \pm 1,5$

2° $Sr — SrCl_2$, chaleur de fusion, $L_f = 4,1 \pm 0,6$ kcal/mol $SrCl_2$.

Nature de la solution . . .	Sr^0	Sr_2^{2+}	Sr^+	Sr_3^{2+}
L_f en kcal/mol.	$7,6 \pm 3$	$8,8 \pm 3$	$15,5 \pm 5$	$4,2 \pm 1,5$

Valeurs obtenues avec peu d'expériences

$3^\circ \text{ Ba} \rightarrow \text{BaCl}_2$, $L_f = 5,40 \text{ kcal/mol BaCl}_2$.

Nature de la solution . . .	Ba ⁰	Ba ₂ ²⁺	Ba ⁺	Ba ₃ ²⁺
L _f en kcal/mol.	5,7 ± 1,5	6,9 ± 1,5	12,0 ± 3,5	3,3 ± 0,5

On constate que dans tous les cas on peut éliminer l'hypothèse de la formation d'ion M⁺ monovalent. La différence entre la solution atomique vraie et la formation d'ions M₂²⁺, qui semble la plus plausible est inférieure aux erreurs expérimentales qui sont évidemment considérables dans ce genre de mesures. Mais il est frappant que les résultats s'accordent le mieux avec la formation d'ions M₃²⁺ pour le calcium et le strontium, d'ions M₂²⁺ pour le baryum.

Ce fait pourrait s'expliquer par le rayon ionique plus grand du baryum qui empêcherait l'association de trois atomes en un seul ion. Il est remarquable que les résultats obtenus par Tomlinson (¹⁴) sur le système Ca — CaF₂ sont absolument analogues aux nôtres. Mais ces auteurs n'ont pas conclu à la formation d'ion Ca₃²⁺, mais ont cherché à déterminer une autre valeur de la chaleur de fusion du CaF₂ par cryoscopie de NaCl dans CaF₂. Mais même la chaleur de fusion ainsi trouvée reste bien inférieure à la valeur correspondante à la formation de Ca₂²⁺.

Il faut toutefois souligner que ces déductions ne sont valables que dans l'absence de toute solution solide du métal M dans le sel MCl₂. Or Schäfer et Niklas (⁵) ont publié en 1952 un diagramme du système Ba — BaCl₂ qui comprend précisément un domaine de cristaux mixtes s'étendant jusqu'à la température eutectique qui serait de 878° C, pour une composition de la solution saline de 92 p. 100 de BaCl₂. On sait que dans ce cas la formule de Clausius-Clapeyron prend la forme :

$$L_f = \frac{-4,573 \log \frac{N_{M^{2+}}}{N'_{M^{2+}}}}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}}$$

dans laquelle N'_{M²⁺} signifie la concentration du solvant M²⁺ dans la solution solide.

En évaluant la chaleur de fusion L_f du chlorure de baryum à l'aide des données de Schäfer et Niklas (⁵), on trouve :

Dans le cas de solution atomique : L_f = 2,75 kcal.

Dans le cas de Ba₂²⁺ : L_f = 3,87 kcal.

Dans le cas de Ba^+ : $L_f = 9,5$ kcal.

Dans le cas de Ba_3^{2+} : $L_f = 0,4$ kcal ;

aucune de ces valeurs n'est identique aux 5,4 kcal de la chaleur de fusion du chlorure de baryum, mais c'est tout de même la solution contenant Ba_2^{2+} qui s'en rapproche le plus. Vu l'incertitude sur la composition de la solution solide, nous retrouvons la forme Ba_2^{2+} comme la plus vraisemblable.

Dans le cas du chlorure de strontium et de calcium, l'apparition de faibles solubilités à l'état solide ferait militer en faveur de l'existence des ions Sr_2^{2+} et Ca_2^{2+} , à côté desquels une proportion importante d'ions triatomiques pourraient subsister.

Si à la lumière de ce qui précède, il semble certain que les métaux alcalino-terreux dissous dans leurs halogénures forment des ions du type M_2^{2+} ou M_3^{2+} , l'existence des sous-sels cristallisés solides n'en est pas prouvée pour autant. Certes les liquidus des diagrammes $\text{Ba} - \text{BaCl}_2$ et $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ publiés (⁵) montrent un maximum très aplati au voisinage de la composition M_2Cl_2 , mais au refroidissement il y a séparation de deux phases et rien n'indique la formation d'un composé défini.

En collaboration avec Jacques Calmettes ([†]) nous avons procédé à des déterminations calorimétriques sur des mélanges fondus de $\text{Ca} + \text{CaCl}_2$ en vue de rechercher l'existence d'un éventuel sous-chlorure cristallisé, solide.

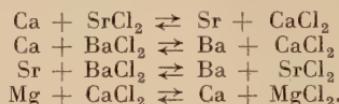
Pour cela nous avons dissous les produits obtenus à haute température par action du calcium sur du chlorure de calcium fondu, dans de l'acide chlorhydrique titré, en mesurant l'effet thermique accompagnant cette dissolution. En comparant ces effets thermiques à ceux que l'on peut calculer en admettant qu'il y ait dissolution athermique du calcium dans son chlorure, on peut avoir une indication sur une éventuelle formation d'un sous-sel.

Sans entrer ici dans le détail de ces expériences, signalons que pour des produits de couleur grise, aucun effet thermique supplémentaire n'a pu être trouvé, ce qui signifie que ces produits se comportent à l'état solide comme de simples mélanges de $\text{Ca} + \text{CaCl}_2$.

Par contre, nous avons trouvé des effets thermiques pour les produits de couleur rouge ou violacée qui, d'après des travaux plus récents de Wehner (¹⁸) correspondent à un chloronitrure de formule Ca_3NCl . Malheureusement nous ne possédons pas l'analyse de ces produits colorés de sorte qu'il nous est impossible d'affirmer qu'il s'est bien agi du corps Ca_3NCl . Néanmoins nous pouvons conclure à l'absence de tout composé défini dans les produits gris obtenus.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons étudié les réactions d'équilibre entre chlorures et métaux alcalino-terreux suivantes :



Ces réactions furent étudiées à 1 000° C, température à laquelle ces systèmes sont constitués par deux phases liquides homogènes :

— une phase métallique, formée par l'alliage des deux métaux entrant en réaction,

— une phase saline, mélange des deux chlorures.

L'alliage fondu contient en dissolution des petites quantités de chlorures, de leur côté les sels dissolvent des quantités importantes de la phase métallique. Tous ces systèmes sont bivariants.

Notre étude a montré que les trois premiers équilibres suivent la loi d'action de masse parfaite avec une excellente approximation et que l'on peut écrire par exemple :

$$\frac{(\text{Sr})(\text{CaCl}_2)}{(\text{Ca})(\text{SrCl}_2)} = K$$

les symboles placés entre parenthèses signifiant la concentration molaire ou atomique du corps dans la phase. Les valeurs expérimentales moyennes des constantes K ainsi déterminées ne diffèrent que faiblement de celles calculées à l'aide des énergies libres de formation des chlorures fondus.

Toutefois les courbes représentant la composition d'une des phases en fonction de la composition de l'autre s'écartent régulièrement des courbes calculées à l'aide des données thermodynamiques. Nous avons pu montrer que ces écarts sont dus aux chaleurs de mélange, accompagnant la formation des phases fondues. L'effet thermique le plus important apparaît lors de la dissolution des métaux dans les chlorures fondu, dissolution qui est responsable de la légère non-idealité des systèmes étudiés.

Notre attention a ainsi été attirée sur les solutions des métaux alcalino-terreux dans leurs chlorures fondu et nous avons procédé à l'analyse thermique des systèmes Ca-CaCl₂, Sr-SrCl₂, Ba-BaCl₂. Cette étude avait également pour but d'éclaircir le problème si controversé de l'existence des sous-chlorures alcalino-terreux du type MCl ou M₂Cl₂.

Notre étude a tout d'abord montré que de tels composés n'existent certainement pas à l'état cristallisé ou solide. Cette conclusion a été confirmée par l'étude calorimétrique de la dissolution dans l'acide chlorhydrique de mélanges fondu et trempés de CaCl₂ + Ca,

étude effectuée en collaboration avec J. Calmettes (†). Appliquant la formule de Clausius-Clapeyron aux abaissements du point de cristallisation commençante des chlorures CaCl_2 , SrCl_2 et BaCl_2 , nous avons évalué les chaleurs de fusion de ces chlorures en fonction du mécanisme de la dissolution du métal correspondant.

Les chlorures fondus étant complètement dissociés selon : $\text{MCl}_2 \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, la dissolution du métal M dans son chlorure peut se faire en donnant soit une solution atomique vraie, soit des ions plus ou moins complexes comme M^+ , M_2^{2+} , M_3^{2+} . En comparant les chaleurs de fusion des chlorures résultant de l'application de la formule de Clausius-Clapeyron à celles trouvées dans les tables, nous avons pu montrer que pour le calcium et le strontium la dissolution semble se faire en donnant de préférence des ions Ca_3^{2+} et Sr_3^{2+} , pour le baryum des ions Ba_2^{2+} .

Le système $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ mérite une place à part en raison de sa position extrême, en faveur de $\text{Mg} + \text{CaCl}_2$. Les difficultés analytiques rencontrées nous ont tout d'abord obligée à améliorer et à mettre au point de nouvelles méthodes de dosage du calcium dans un grand excès de magnésium. Nous avons ainsi préconisé l'emploi de la murexide pour un dosage colorimétrique très sensible du calcium en présence de quantités quelconques de magnésium. L'étude spectrophotométrique de la réaction entre Ca^{2+} et la murexide nous a permis de montrer l'existence d'une concentration que nous appelons « indifférente » des ions perturbateurs, au-delà de laquelle leur influence sur le dosage ne varie plus. Ce phénomène a été trouvé non seulement pour le magnésium, mais aussi pour les ions alcalins K^+ , Na^+ , NH_4^+ , etc. Nous pensons qu'il s'agit là d'un phénomène général, que l'on peut retrouver dans d'autres cas de dosages colorimétriques faisant intervenir la formation d'un complexe métal-colorant. Parmi tous les systèmes fondus étudiés l'équilibre $\text{Mg} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{MgCl}_2$ est le seul dont la phase métallique est susceptible de former un composé intermétallique de formule CaMg_2 , fondant à 714°C . L'étude de l'isotherme $1\ 000^\circ\text{C}$ que nous avons tracée et celle de la variation de l'énergie libre de la réaction d'équilibre en fonction de la composition de la phase métallique nous ont permis de montrer que CaMg_2 existe encore à $1\ 000^\circ\text{C}$ et de donner une valeur approchée de sa dissociation à cette température.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée,
E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, Paris 5^e*).



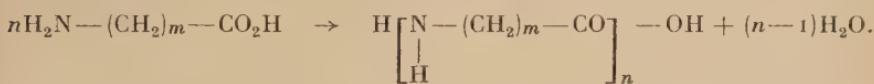
PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DES ACIDES AMINO-11 UNDÉCANOÏQUES N-SUBSTITUÉS (*)

Par MICHEL LAVALOU

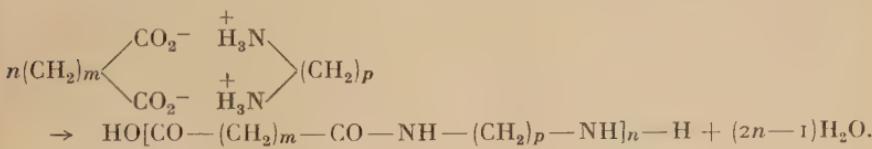
INTRODUCTION

Depuis W. H. Carothers, les recherches et les applications industrielles concernant les polyamides se sont considérablement développées.

Trois types de réaction sont utilisés pour obtenir ces polymères :
— Polycondensation des ω -aminoacides (rilsan) :



— Polycondensation des sels diacides-diamines (nylon) :



— Polymérisation des lactames (perlon) :



Les propriétés classiques de ces hauts polymères (point de fusion élevé, insensibilité à la plupart des solvants, haute cristallinité) peuvent être modifiées par l'une des méthodes suivantes ⁽¹⁾ :

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(¹) G. SWANN, *Plastics Institute Trans. Journ.*, 1957, 25, 56.

1^o Par copolycondensation des produits utilisés industriellement : acides adipique ($\text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}_2\text{H}$), sébacique ($\text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO}_2\text{H}$), amino-II undécanoïque ($\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$) ; hexaméthylène et décaméthylène diamines ($\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$) ; caprolactame ($\text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}$) (2).

2^o En recourant à la polycondensation de monomères particuliers : l'influence d'un certain nombre de facteurs étant maintenant bien connue (3), il est possible de prévoir certaines modifications des propriétés, en fonction de la nature des monomères.

3^o Par réactions chimiques sur les polycondensats.

De nombreux polymères, naturels ou synthétiques, sont susceptibles de donner des produits de transformation intéressants par réaction topochimique sur les groupements fonctionnels de leurs chaînes macromoléculaires (4). On peut signaler, en tout premier lieu, les dérivés de la cellulose (5), les modifications effectuées d'une manière assez semblable sur l'alcool polyvinyle (6), les produits de transformation du caoutchouc naturel (7), ou encore les polystyrènes substitués sur le noyau aromatique (8).

Toutefois le problème n'a pas été approfondi, jusqu'à présent, dans le cas des polyamides, la faible solubilité des produits classiques limitant considérablement le champ d'investigation ; les seuls travaux actuellement publiés se rapportent à l'action de l'aldéhyde formique sur une solution de « nylon » dans l'acide formique (9) et à l'action de l'oxyde d'éthylène, en milieu hétérogène, sur l'hydrogène de la fonction amide (10). Comme la solubilité des polyamides est considérablement améliorée par substitution à l'azote (11), il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés des polyamides N-substitués. Pour conserver la possibilité d'effectuer des réactions chimiques sur le polymère, il importe cependant d'introduire dans le groupement porté par l'azote et remplaçant l'atome d'hydrogène, une fonction chimique réactive,

(2) W. E. CATLIN, E. P. Czerwin et R. H. WILEY, *J. Polymer Sci.*, 1947, **2**, 412 ; CL. LAMBLING, *Thèse Paris*, 1958.

(3) G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 853.

(4) W. KERN, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957 ; W. KERN et R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 153.

(5) G. CHAMPETIER, *Dérivés cellulosaques*, Dunod, Paris, 1947.

(6) M. LAGACHE, *Thèse Paris*, 1952.

(7) J. LE BRAS et A. DELALANDE, *Les dérivés chimiques du caoutchouc naturel*, Dunod, Paris, 1950.

(8) G. B. BACHMAN, H. HELLMAN et al., *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 108.

(9) T. L. CAIRNS, H. D. FOSTER, A. W. LARCHAR, A. K. SCHNEIDER et R. S. SCHREIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 651 ; T. L. CAIRNS, H. W. GRAY, A. K. SCHNEIDER et R. S. SCHREIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 655.

(10) H. C. HAAS, S. G. COHEN, A. C. OGLESBY et E. R. KARLIN, *J. Polymer Sci.*, 1955, **15**, 427.

(11) G. CHAMPETIER et R. AELION, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 683.

hydroxylée, éthylénique ou aromatique, suffisamment stable pour ne pas intervenir au cours de la polycondensation.

Deux voies sont alors possibles :

— préparer des composés du type nylon (12) :



— ou du type rilsan :



Le dérivé bromé (1), $\text{Br} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CO}_2\text{H}$, qui donne par la suite l'acide amino-II undécanoïque, monomère du rilsan, étant commercial, la seconde voie s'avère beaucoup plus simple. Elle a déjà été utilisée par R. Aelion et G. Champetier (13). Nous avons étendu les préparations de ce type et étudié plus en détail les polymères obtenus.

Une première partie de ce travail sera consacrée à la préparation des aminoacides N-substitués.

Dans une seconde partie, nous déterminerons leur structure par différentes méthodes physiques.

Un troisième chapitre a pour objet l'étude de l'influence de la chaîne latérale sur la cinétique de la polycondensation.

Enfin, nous donnerons dans les deux derniers chapitres les propriétés des polycondensats et copolycondensats.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES AMINOACIDES



I. — Partie théorique.

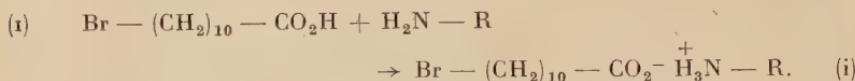
Les amines primaires, $\text{R} - \text{NH}_2$, réagissent sur l'acide bromo-II undécanoïque (1) pour donner les aminoacides correspondants (II).

Lorsque l'on opère sur les produits purs, avec les amines aliphatiques

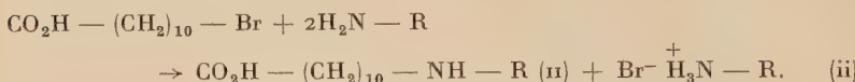
(12) W. O. BAKER et C. S. FULLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1120 ; B. S. BIGGS, C. J. FROSCH et R. H. ERICKSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 1016 ; E. L. WITTBECKER, R. C. HOUTZ et W. W. WATKINS, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 875 ; J. R. LEWIS et R. J. W. REYNOLDS, *Chem. and Ind.*, 1951, 958.

(13) R. AEYLON et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 529.

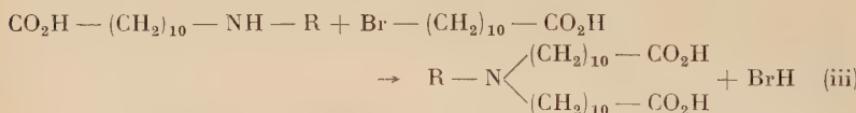
tout au moins, le premier stade, fortement exothermique, est la salification (i) :



La réaction elle-même (ii) est réalisée à une température telle que la vitesse soit suffisante (de 20° à 100° C) :



Comme il faut, d'autre part, éviter les doubles substitutions (iii), on est amené à utiliser 3 à 4 moles d'amine pour une mole de dérivé bromé :



Il est prudent d'opérer en atmosphère d'azote pour empêcher la carbonatation de l'amine à l'air atmosphérique.

Dans ces conditions, on obtient finalement un mélange : aminoacide (ii) + amine en excès + bromhydrate d'amine (le sel de l'aminooacide se décompose par hydrolyse dans les opérations suivantes).

— En solution aqueuse, l'aminooacide est insoluble à froid. Il est séparé par essorage et lavage à l'eau (premiers termes de la série aliphatique).

— En solution alcooliquée, le bromhydrate d'amine est peu soluble dans l'alcool à chaud ; il est éliminé par filtration ; la cristallisation à 0° C conduit à l'aminooacide (aniline) ou à un mélange aminoacide + amine (*p*-nitraniline) relativement difficile à séparer.

— Avec l'amine pure, après avoir éliminé le bromhydrate d'amine lorsqu'il est insoluble dans l'amine à chaud (aniline), le produit de réaction est repris par l'eau, l'alcool ou les mélanges eau-alcool.

Le rendement brut est compris entre 60 et 95 p. 100.

L'aminooacide est purifié par cristallisation dans l'alcool à 50 p. 100 (ce qui permet d'éliminer le bromhydrate entraîné, très soluble dans l'eau) puis dans l'alcool à 95 p. 100. Il est enfin sublimé sous un vide de 10⁻² mm de mercure (pompe à diffusion à vapeur de mercure) à 120°-140° C.

Nous avons préparé, par cette méthode, les aminoacides portant latéralement les groupements suivants :

- méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, isobutyle, tertiobutyle, *n*-hexyle.
- Allyle, ω -undécényle.
- β -Hydroxyéthyle.
- Phényle, *p*-isopropylphényle.

II. — Détails expérimentaux.

1^o Produits de départ. — L'acide bromo-II undécanoïque nous a été fourni par la Société Organico. Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole 35-50.

La plupart des amines que nous avons utilisées sont des produits commerciaux : méthylamine et éthylamine en solution aqueuse, *n*-propylamine, *n*-butylamine, isopropylamine, allylamine de la Société Prolabo ; isobutylamine, tertiobutylamine, hexylamine de Eastman. L'éthanolamine est purifiée par distillation, l'aniline par distillation sur poudre de zinc.

Deux amines ont été préparées au laboratoire : *a*) la *cumidine* par une méthode classique (¹⁴) : nitration du cumène par le mélange sulfo-nitrique et réduction du *p*-nitrocumène obtenu par l'étain et l'acide chlorhydrique ; *b*) l' ω -undécénamine par réduction du nitrile ou de l'amide undécénoïque à l'aide de l'hydrure mixte d'aluminium et de lithium (la méthode décrite antérieurement utilise la réduction du nitrile, en solution alcoolique, par le sodium (¹⁵)).

2^o Préparation des aminoacides. — 1) Acide N-méthyl amino-11 undécanoïque. — Précédemment étudié par Aelion (¹⁶), il a été préparé par une méthode plus simple (²⁰).

L'aminoacide est sublimable sous 0,01 mm à 140° C. Les paillettes blanche nacrée obtenues fondent à 138° C (bloc Maquenne).

2) Acide N-éthyl amino-11 undécanoïque. — Méthode identique à la précédente ; le produit sublimé fond à 120°-121° C au bloc Maquenne.

Anal. : C₁₃H₂₇O₂N : Calc. p. 100 : C, 68,07 ; H, 11,87 ; O, 13,95 ; N, 6,11. — Tr. : C, 67,37 ; H, 11,77 ; O, 13,99 ; N, 5,88.

3) Acide N-*n*-propyl amino-11 undécanoïque. — Même méthode de préparation ; fusion 131°-132° C (bloc Maquenne).

(¹⁴) E. C. STERLING et M. T. BOGERT, *J. Org. Chem.*, 1949, **4**, 20 ; K. A. KOBE et E. M. LANGWORTHY, *Ind. Eng. Chem.*, 1957, **49**, 801.

(¹⁵) F. KRAFFT et F. TRITSCHLER, *Ber.*, 1900, **33**, 3581.

(¹⁶) R. AEYLON, *Ann. Chim.*, 1948, **1**.

(²⁰) G. CHAMPIER, M. LAVALOU et J.-P. PIEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 708.

Anal. : C₁₄H₂₉O₂N : Calc. p. 100 : C, 69,09 ; H, 12,01 ; O, 13,15 ; N, 5,76. — Tr. : C, 68,45 ; H, 12,16 ; O, 13,50 ; N, 5,52.

4) **Acide N-isopropyl amino-11 undécanoïque.** — La sublimation sous vide, très facile, donne de beaux cristaux, blanc nacré, fondant à 152°-153° C.

Anal. : C₁₄H₂₉O₂N : Calc. p. 100 : C, 69,09 ; H, 12,01 ; O, 13,15 ; N, 5,76. — Tr. : C, 69,39 ; H, 11,80 ; O, 13,15 ; N, 5,47.

5) **Acide N-n-butyl amino-11 undécanoïque.** — Préparation et purification identiques aux précédentes ; le produit recristallisé fond à 138°-139° C (sublimé 139°-140° C).

Anal. : C₁₅H₃₁O₂N : Calc. p. 100 : C, 69,99 ; H, 12,14 ; O, 12,43 ; N, 5,44. — Tr. : C, 69,66 ; H, 12,23 ; O, 12,49 ; N, 5,20.

6) **Autres dérivés saturés aliphatiques.** — Acide N-isobutyl amino-11 undécanoïque.

Rendement 60 p. 100. Fusion 97° puis 118° C (sublimé 127° C).

Anal. : C₁₅H₃₁O₂N : Calc. p. 100 : C, 69,99 ; H, 12,14 ; O, 12,43 ; N, 5,44. — Tr. : C, 69,80 ; H, 11,96 ; O, 12,56 ; N, 5,63.

— Acide N-tertiobutyl amino-11 undécanoïque. Rendement 60 p. 100. Fusion 142° puis 162° C (sublimé 165° C).

Anal. : C₁₅H₃₁O₂N : Calc. p. 100 : C, 69,99 ; H, 12,14 ; O, 12,43 ; N, 5,44. — Tr. : C, 70,14 ; H, 12,15 ; O, 12,61 ; N, 5,33.

— Acide N-n-hexyl amino-11 undécanoïque. Rendement 50 p. 100. Fusion 107° puis 114° C.

Anal. : C₁₇H₃₅O₂N : Calc. p. 100 : C, 71,58 ; H, 12,28 ; N, 4,91 — Tr. : C, 71,06 ; H, 11,91 ; N, 5,07.

7) **Acide N-allyl amino-11 undécanoïque** (42).

Anal. : C₁₄H₂₇O₂N : Calc. p. 100 : C, 69,66 ; H, 11,28 ; O, 13,26 ; N, 5,80. — Tr. : C, 69,75 ; H, 10,89 ; O, 13,51 ; N, 5,78.

L'insaturation a été déterminée par la méthode de Lucas et Pressman (21).

(21) H. J. LUCAS et D. PRESSMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, 140.

8) **Acide N- ω -undécényl amino-11 undécanoïque.** — La réaction de l'amine sur le dérivé bromé s'effectue rapidement à 80° C. Après sublimation le point de fusion atteint 120°-121° C.

Anal. : C₂₂H₄₃O₂N : Calc. p. 100 : C, 74,73 ; H, 12,26 ; O, 9,05 ; N, 3,96. — Tr. : C, 75,21 ; H, 12,28 ; O, 9,21 ; N, 4,11.

9) **Acide N- β -hydroxyéthyl amino-11 undécanoïque.** — Nous avons utilisé la méthode décrite par R. Aelion et G. Champetier (18). Le produit obtenu fond à 132° C. Il n'est pas sublimable ; le chauffage sous 0,01 mm à 130° C produit une mousse insoluble due peut-être à la réaction des fonctions alcools.

10) **Acide N-phényl amino-11 undécanoïque.** — La préparation est analogue aux précédentes mais le bromhydrate d'aniline, insoluble dans l'aniline à chaud est séparé par filtration du mélange réactionnel à 80° C. La recristallisation est effectuée dans l'alcool à 95° et donne un produit cristallin blanc fondant à 75°-76° C au bain d'acide.

Anal. : C₁₇H₂₇O₂N : Calc. p. 100 : C, 73,60 ; H, 9,81 ; O, 11,54 ; N, 5,05. — Tr. : C, 73,23 ; H, 9,76 ; O, 11,80 ; N, 5,19.

11) **Acide N-(*p*-isopropyl phényl) amino-11 undécanoïque.** — Même préparation mais, après réaction, les liqueurs mères, diluées par un mélange alcool-éther, sont extraites à l'eau pour éliminer le sel d'amine partiellement soluble dans la cumidine. Après recristallisation dans l'alcool, le point de fusion, au bain d'acide est de 45°-46° C.

Anal. : C₂₀H₃₃O₂N : Calc. p. 100 : C, 75,19 ; H, 10,41 ; O, 10,02 ; N, 4,39. — Tr. : C, 74,94 ; H, 10,14 ; O, 10,85 ; N, 4,34.

12) **Autres dérivés aromatiques.** — Nous avons effectué des réactions semblables sur différentes amines aromatiques (*p*-nitraniline et α -naphtylamine en particulier) aussi bien en solution alcoolique qu'avec les produits purs. Il est facile de suivre l'avancement de la réaction en dosant le bromure formé. En chauffant suffisamment longtemps, il est toujours possible d'obtenir une réaction complète, mais la séparation des produits de la réaction est délicate. Les amino-acides aromatiques se polycondensant difficilement, nous n'avons pas poursuivi ces essais.

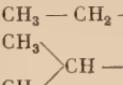
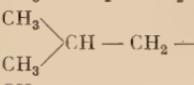
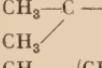
3° **Propriétés des monomères.** — I) **Stabilité thermique.** — Les points de fusion des aminoacides purs (poudres blanches plus ou moins cristallisées) sont compris entre 40° et 160° C (tableau 1). On observe

très souvent deux points de fusion, pour les dérivés aliphatiques ; mais après sublimation le premier de ces points de fusion disparaît.

En présence d'air, la fusion s'accompagne d'un brunissement intense ; en atmosphère inerte, le liquide reste en général incolore et se polycondense au-dessus de 150° C.

TABLEAU I

*Température de fusion des aminoacides N substitués
de la série undécanoïque : R — NH — (CH₂)₁₀ — CO₂H.*

R	F corrigé en °C	
CH ₃ —	138	Bloc Maquenne
CH ₃ — CH ₂ —	120	»
CH ₂ OH — CH ₂ —	132	»
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	131—132	»
	154	»
CH ₂ = CH — CH ₂ —	108	»
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ —	139—140	»
	127	»
	147 puis 165	»
CH ₃ — (CH ₂) ₄ — CH ₂ —	119	»
CH ₂ = CH — (CH ₂) ₈ — CH ₂ —	109 puis 119—121	»
	75—76	Bain d'acide
	45—46	»

Tous ces produits sont sublimables (sauf l'acide N-β-hydroxyéthyl amino-11 undécanoïque), quelquefois même à la pression atmosphérique (isopropyl et phényl).

2) Solubilité. — La solubilité varie considérablement avec la nature du substituant latéral ; dans la série aliphatique, l'affinité pour l'eau diminue lorsque la longueur de la chaîne croît, corrélativement la solubilité dans l'alcool augmente. Cependant tous ces produits restent insolubles dans l'éther, l'acétone, l'acétate d'éthyle. Les dérivés aro-

matiques, au contraire, sont très solubles dans ces derniers solvants (et dans les solvants organiques en général) mais tout à fait insolubles dans l'eau.

Le tableau II donne qualitativement quelques résultats obtenus.

TABLEAU II

Solubilité des aminoacides : R — NH — (CH₂)₁₀ — CO₂H.

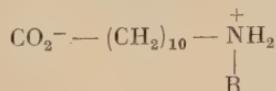
R \ Solvant	Eau			Et ₂ O		CHCl ₃	EtOH	Me ₂ CO	AcOEt
Méthyl	{ F	i	i	i	i	i	i	i	i
	{ C	s	i	i	s	i	as	i	i
Éthyl	{ F	i	i	i	i	i	as	s	i
	{ C	s	i	i	s	s	s	i	i
Propyl	{ F	i	ps	i	i	i	s	as	i
	{ C	as	as	i	i	s	s	i	i
Allyl	{ F	i	i	i	i	i	i	ps	i
	{ C	as	s	i	i	s	s	i	i
β -Hydroxy- éthyl	{ F	i	i	i	i	i	i	i	i
	{ C	s	i	i	i	i	as	i	i
Phényl	{ F	i	as	s	ps	s	s	as	s
	{ C	i	s	s	s	s	s	s	s

F : à froid (20° C).

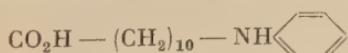
C : à chaud (température d'ébullition du solvant).

i : insoluble ; ps : peu soluble ; as : assez soluble ; s : soluble.

Une opposition très nette se manifeste entre deux types d'acides. Elle est en relation avec l'existence de deux formes : la première, ionique, est classiquement admise pour tous les aminoacides :



la seconde non ionique semble propre aux dérivés N-arylés :

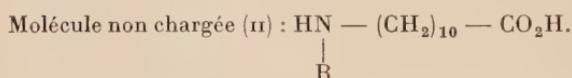
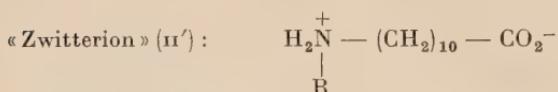


Nous avons pu démontrer l'existence de ces deux structures par l'étude des spectres d'absorption dans l'infra-rouge et par acidimétrie en milieu alcoolique.

DEUXIÈME PARTIE

STRUCTURE DES AMINOACIDES N-SUBSTITUÉS

Les aminoacides peuvent exister sous l'une ou l'autre des deux formes électriquement neutres :



Si la forme (II') est admise pour les aminoacides aliphatiques aussi bien en solution (22) qu'à l'état solide (23), par contre dans la série benzoïque, la forme moléculaire non chargée paraît prédominante.

Un certain nombre de méthodes physiques permettent de déterminer la structure des aminoacides ; nous avons utilisé les procédés suivants :

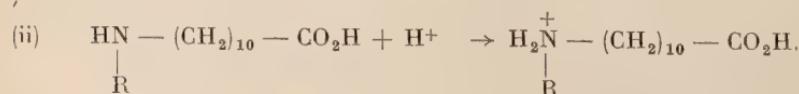
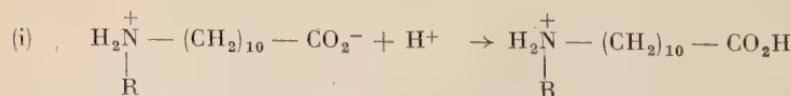
1^o En solution : étude des courbes de neutralisation et spectrographie d'absorption dans l'ultraviolet.

2^o A l'état solide : caractérisation des groupements ioniques par leurs fréquences d'absorption dans l'infra-rouge.

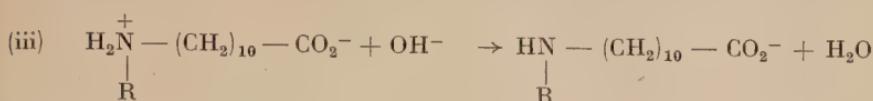
3^o D'autres phénomènes ont confirmé les résultats obtenus par les méthodes précédentes.

I. — Courbes de neutralisation.

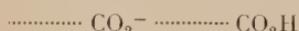
Suivant la forme de l'aminoacide en solution, l'addition d'ions H⁺ se traduira par l'une des réactions :



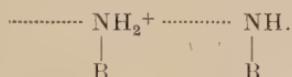
Parallèlement, l'addition d' OH^- correspond respectivement à :



Si les formes finales sont les mêmes, les paliers des courbes de neutralisation sont différents ; ainsi le tampon obtenu dans la réaction (i) est le mélange :



celui de la réaction (ii) étant :



Pour décider de la structure initiale, il suffit de comparer les potentiels des paliers avec ceux de systèmes connus.

Les dosages ont été effectués sur des solutions alcooliques (éthanol absolu), avec le dispositif de mesure suivant :

— Potentiomètre (radiometer 22) ; électrode de verre (radiometer G202B) ; électrode au calomel.

Dans ces conditions, on ne peut s'attendre à des mesures valables en valeur absolue par suite du mauvais fonctionnement de l'électrode de verre en milieu anhydre (le potentiel des paliers n'est pas assuré à plus de 20 mV près). Les phénomènes de précipitation, d'autre part, peuvent influencer les relations entre le potentiel et le rapport des concentrations apparentes :

$$\frac{\text{forme chargée}}{\text{forme non chargée}}$$

les neutralisations ont été effectuées sur des solutions contenant environ 2 millinormalités d'aminoacide dans 50 cm³ d'alcool absolu, solutions initialement saturées pour la plupart des produits étudiés.

Cependant, les résultats obtenus sont probants comme le montre le tableau III.

Les aminoacides à substituant aliphatique, en solution dans l'alcool absolu, sont à l'état « Zwitterion » ; l'acide N-phényl amino-II undécanoïque se trouve sous la forme II, molécules non chargées.

TABLEAU III

Potentiels des paliers de neutralisation des aminoacides secondaires de la série undécanoïque et des corps de référence.

R	Palier (mV)		Palier (mV)	Moyennes	
	— RNH	— RNH ₂ ⁺		— CO ₂ H	— CO ₂ ⁻
Méthyl	238		28		
Éthyl	237, 216, 211		61, 46		
C ₂ H ₅ OH	232		— 20		
n-Propyl	204		34		
isoPropyl	216		40		
Allyl	180		39	217	42
n-Butyl	206		33		
terButyl	230		54		
Diéthylamine	177				
Phényl	— 163		101		
Méthylaniline	— 195				
Ac. undécanoïque.			94		

R aliphatique : forme (II') « Zwitterion ».
R aromatique : forme (I) molécule non chargée.

II. — Spectrographie d'absorption dans l'ultra-violet.

L'aniline et l'ion anilinium ont des spectres d'absorption différents dans l'ultra-violet (²⁴). Il est possible de vérifier les conclusions de l'étude précédente par spectrographie dans cette région du spectre.

En effet, si la structure de l'acide N-phényl amino-undécanoïque est du type (II), le spectre ultra-violet doit correspondre à celui de l'aniline ; sinon, il sera analogue à celui de l'ion anilinium.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman ; les résultats sont rassemblés dans les figures 1 et 2.

(²⁴) L. A. FLEXSER, L. P. HAMMET et A. DINGWALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2103.

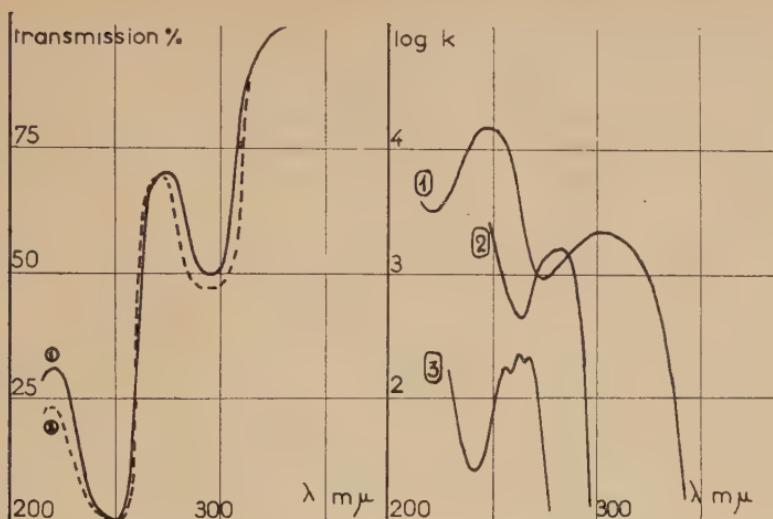


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres U.-V. d'une solution de N-phényl $1,7 \cdot 10^{-4}$ M dans EtOH absolu (1) — et d'une solution de N-méthyl aniline de même concentration (2) - - - .

Fig. 2. — Coefficients d'absorption moléculaire du N-phényl (1), de l'aniline (2) et de l'ion anilinium (3).

III. — Spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge.

Depuis les premiers travaux d'Edsall⁽²²⁾, de nombreux auteurs ont étudié le caractère bipolaire des α -aminoacides (en solution ou à l'état solide) à l'aide de la spectrographie Raman ou infra-rouge.

Lenormant⁽²⁵⁾, Gaumann et Gunthard⁽²⁶⁾, Despas, Khaladji et Vergoz⁽²³⁾ ont montré que la nature ionique de ces composés n'est pas influencée par le nombre d'atomes de carbone séparant les groupements — NH₂ et CO₂H. L'ensemble de ces résultats a permis de fixer avec précision les caractéristiques des spectres infra-rouges des aminoacides primaires.

Par contre, les données relatives aux groupements NH₂⁺ des aminoacides secondaires sont rares et discutables. L'analyse des spectres d'absorption des acides amino-II undécanoïques N-substitués et de leurs dérivés apporte, dans ce domaine, des conclusions intéressantes

⁽²²⁾ J. T. EDSELL et M. H. BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **55**, 2337 ; J. T. EDSELL, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 1 ; 1937, **5**, 508.

⁽²³⁾ J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 1105.

⁽²⁴⁾ H. LENORMANT, *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 327 ; 1952, **49**, 635.

⁽²⁵⁾ T. GAUMANN et H. H. GUNTHARD, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 53.

et confirme les structures proposées dans les paragraphes précédents.

Pour la commodité de la présentation, nous étudierons successivement les régions $3\ 500$ - $1\ 800$ cm^{-1} , $1\ 800$ - $1\ 400$ cm^{-1} et $1\ 400$ - 600 cm^{-1} , des spectres obtenus sur un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau, les préparations étant des suspensions d'aminoacides dans le nujol ou des pastilles bromure de potassium-aminoacide solide.

1^o Domaine 3 500-1 800 cm⁻¹ : 2,8 à 5,5 μ. — Le dépouillement de cette première partie des spectres est relativement simple.

L'apparition du caractère ionique supprime, dans le spectre des aminoacides primaires, la bande d'absorption située entre 3 300 et 3 500 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence N — H. Il apparaît, par contre, une absorption à 3 100 cm^{-1} qui n'a pas toujours été reconnue⁽²²⁾ (³¹), mais qui semble caractéristique du groupement — NH₃⁺ (²⁸) (²⁹) (p. 203) car elle se retrouve dans les chlorhydrates avec plus ou moins de netteté (l'étude de ce point, relativement douteux, n'a pas été approfondie). De plus, dans ces mêmes aminoacides, on observe généralement (entre 2 000 et 3 000 cm^{-1}), une ou plusieurs bandes caractéristiques, qui existent aussi dans les spectres des chlorhydrates. Ainsi, pour l'acide amino-11 undécanoïque la fréquence de cette absorption est de 2 120 cm^{-1} ; elle est de 2 040 cm^{-1} dans le chlorhydrate de l'ester éthylique correspondant.

On trouve des résultats analogues pour les aminoacides secondaires. Non ioniques, ils présentent à $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ une bande nette due à la vibration de valence N — H (ici dans — NH — R⁽³³⁾). Il ne semble pas y avoir de bande correspondant à l'absorption du NH₃⁺ dans les aminoacides primaires ($3\ 100\text{ cm}^{-1}$). Cependant on trouve systématiquement un épaulement faible à $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, pour les produits ioniques.

Par contre, il existe dans la région 2 500-3 000 cm⁻¹ une ou plusieurs absorptions déjà signalées par Randall dans le cas de la sarcosine ($\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{NH}_2} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$), de son chlorhydrate, de la proline, de son chlorhydrate et du chlorhydrate de N-phényl glycine (signalons que Randall considère que l'aminoacide libre est lui-même sous la forme ionique).

Si l'on met à part ce dernier cas, ces bandes se trouvent entre 3,58 et 4,20 μ (2 800 à 2 380 cm^{-1}) ; dans nos spectres elles sont situées entre 2 780 et 2 230 cm^{-1} . Les dérivés N-phénylé et N-(*p*-isopropyl phényle) ne présentent pas d'absorption dans ce domaine, le chlorhydrate du dérivé N-phénylé absorbe à 2 660, 2 600 et 2 420 cm^{-1} (faiblement à 2 500 et 2 450 cm^{-1}).

⁽²⁸⁾ N. FUSON, M. L. JOSIEN et R. L. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1.

(²⁹) L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*. Methuen Londres, 1956 (2^e édition).

⁽³³⁾ R. E. RICHARDS et W. R. BURTON, *Trans. Farad. Soc.*, 1949, **45**, 874.

Le spectre du N-phényl amino-II undécanoate de sodium est tout à fait semblable à celui de l'aminoacide correspondant tandis que les bandes situées entre 2 200 et 2 800 cm^{-1} dans le dérivé N-éthylé disparaissent dans le N-éthyl amino-II undécanoate de sodium ; simultanément il apparaît une absorption à 3 300 cm^{-1} (vibration de valence N — H).

Dans cette région, on trouve évidemment les absorptions dues aux différents types de vibration de valence C — H.

Les différents spectres étudiés sont représentés sur la figure 3.

2^o Domaine 1 800-1 400 cm^{-1} : 5,5 à 7,15 μ . — Dans cette seconde région, plus complexe, le premier problème qui se pose est de situer la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence asymétrique de l'ion CO_2^- . Etudiée par Lecomte et ses coll. (27) dans le cas des sels métalliques des acides organiques, elle a été caractérisée par de nombreux autres chercheurs dans les spectres des aminoacides du type « Zwitterion ». Le domaine le plus généralement admis est 1 560-1 600 cm^{-1} , Gaumann la fixant à 1 572 cm^{-1} pour les ω -aminoacides en C_6 , C_8 , C_9 , C_{10} . Cependant, d'après les travaux de Lenormant, elle se trouverait à 1 650 cm^{-1} dans l'acide amino-II undécanoïque tandis que Randall la situerait à 1 615-1 620 cm^{-1} pour la sarcosine et la proline. De la comparaison des spectres des différents produits étudiés, il ressort que deux classements sont possibles :

1) admettre que l'absorption due au CO_2^- se trouve à 1 640 cm^{-1} dans l'acide amino-II undécanoïque et elle serait alors située à 1 625-1 650 cm^{-1} dans les dérivés N-substitués correspondants ;

2) ou interpréter l'épaulement (que l'on trouve toujours dans le spectre de l'amino-II) à 1 560 cm^{-1} , dans la bande due au NH_3^+ , comme l'absorption du CO_2^- .

Dans le premier cas, il faut élargir considérablement la zone admise pour la fréquence de vibration de valence asymétrique du carboxyle ; le deuxième, qui correspond à l'interprétation de Gaumann, nous semble plus valable pour les raisons suivantes :

a) l'épaulement se transforme en une bande moyenne à forte (1 555-1 575 cm^{-1}) dans d'autres dérivés de l'amino-II (51) du type :

(27) C. DUVAL, J. LECOMTE et F. DOUVILLE, *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 5.

(30) R. N. JONES et C. SANDORFY, The application of infra-red and Raman spectroscopy to the elucidation of molecular structure. Dans *Chemical Applications of Spectroscopy*, vol. 9 de *Technique of Organic Chemistry* A. Weissberger, Interscience, New York, 1956.

(31) H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON et J. R. DANGL, *Infrared determination of Organic Structures*, D. Van Nostrand, New York, 1952.

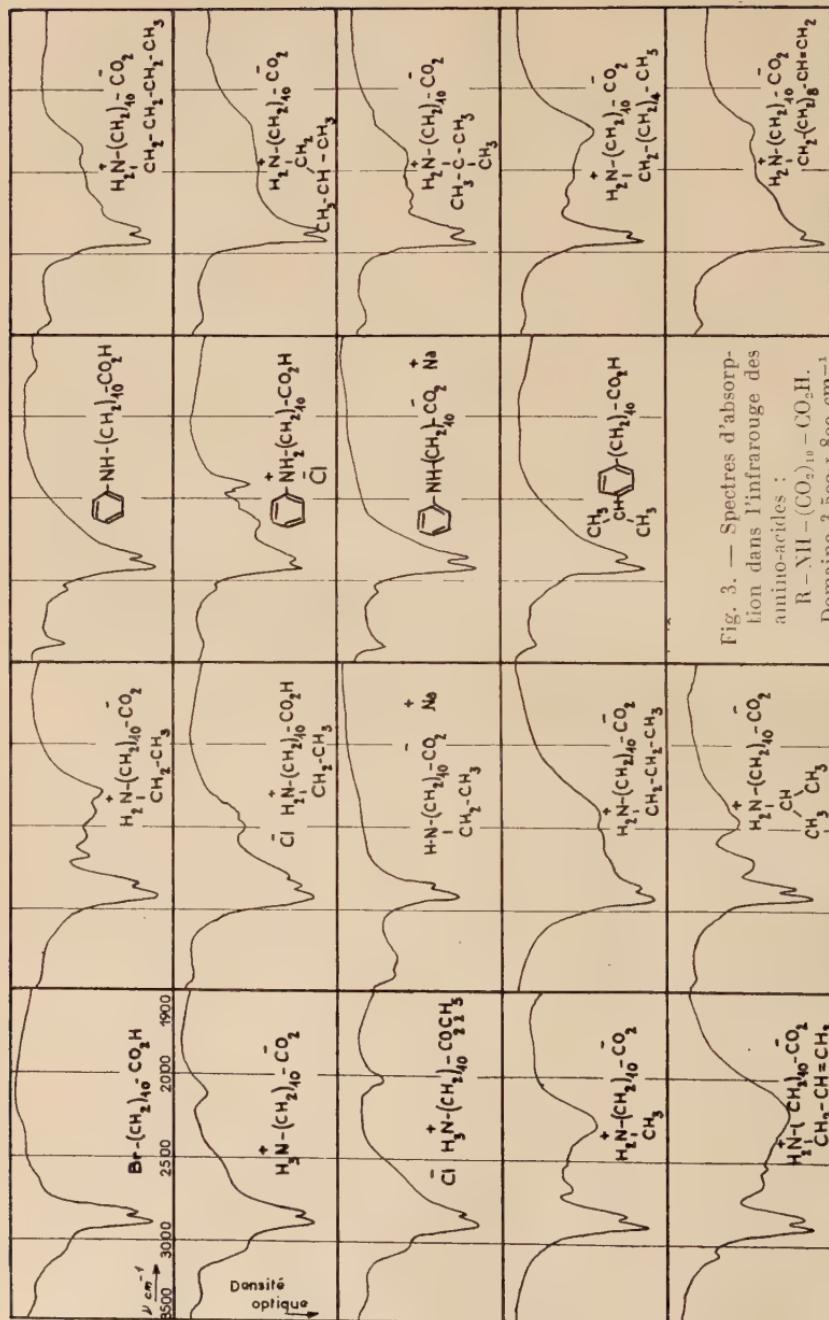
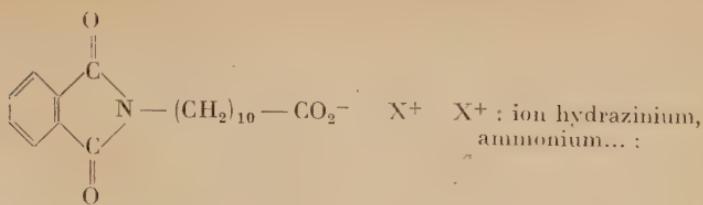


Fig. 3. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge des amino-acides :
 $\text{R}-\text{NH}-\text{(CO}_2\text{)}_{10}-\text{CO}_2\text{H}$,
Domaine 3 300-1 800 cm^{-1} .



b) les fréquences de déformation du NH_3^+ sont légèrement plus élevées dans le « Zwitterion » que dans le chlorhydrate, ce qui semble assez général⁽³⁰⁾ (p. 521) ;

c) ce choix permet de conserver le domaine classiquement admis pour la fréquence considérée en l'étendant d'une dizaine d'unités vers les faibles fréquences (sinon il faut élargir la zone d'une cinquantaine de cm^{-1} vers les fortes fréquences)⁽³⁴⁾ ;

d) enfin il y a correspondance parfaite, dans ces conditions, entre les fréquences d'absorption des spectres des sels de sodium (dérivés N-éthylé ou N-phényle) et des « Zwitterions ».

Ces résultats étant admis, les spectres s'interprètent en général assez bien.

En suivant l'ordre des fréquences décroissantes, on trouve les bandes d'absorption correspondant aux vibrations suivantes :

— Vibration de valence CO dans les esters (1735 cm^{-1}) ;

— 1725 cm^{-1} : bande moyenne à forte, n'existant pas dans tous les aminoacides secondaires ioniques mais caractéristique de cette structure. Il faut remarquer que cette bande disparaît dans les produits séchés soigneusement ou sublimés sous vide. Ce phénomène peut être rattaché à l'existence de deux formes cristallines (deux points de fusion), et comparé aux spectres tout à fait différents obtenus par Lenormant pour deux formes de l'amino-II ;

— $1690\text{-}1705 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence CO dans le groupement COOH non ionisé ;

— entre 1620 et 1655 cm^{-1} : vibration de déformation de $-\text{NH}_2^+$ dans les « Zwitterions » à laquelle se superpose la vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ dans le groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$ pour le N-allyl et le N-undécényl (peu net) ;

— à 1640 cm^{-1} puis 1515 cm^{-1} pour les « Zwitterions » et à 1625 cm^{-1} puis 1530 cm^{-1} pour les chlorhydrates, vibration de déformation de NH_3^+ ;

— à $1600\text{-}1615 \text{ cm}^{-1}$ puis $1500\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$: vibrations du noyau aromatique ;

— à 1595 cm^{-1} : vibration de déformation de NH_2^+ dans les chlorhydrates ;

— à $1530\text{-}1560$ et $1380\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence asymétrique du carboxyle (COO^-) ;

⁽³⁴⁾ B. ELLIS et H. PYSZORA, *Nature*, 1958, 181.

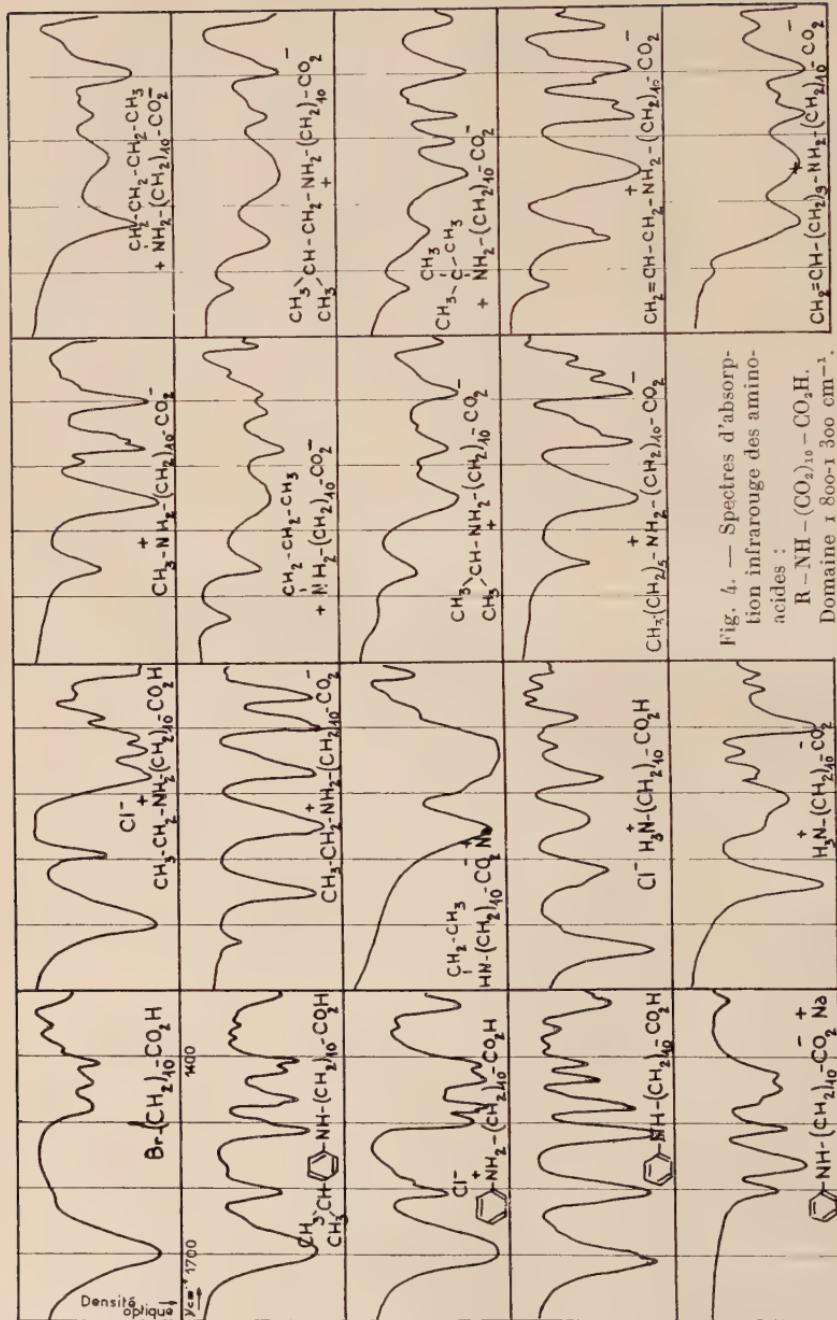


Fig. 4. — Spectres d'absorption infrarouge des amino-acides :
 $\text{R} - \text{NH} - (\text{CO}_2)_{10} - \text{CO}_2\text{H}$.
 Domaine 1 800-1 300 cm^{-1} .

— entre 1 480 et 1 500 cm^{-1} , sous forme d'épaulement ou d'une bande moyenne à forte : absorption qui semble caractéristique des amino-acides secondaires ioniques ou de leurs chlorhydrates, mais qui n'est pas systématique ;

— 1 455 à 1 475 cm^{-1} : vibration de déformation de CH dans les méthylènes (« Scissoring ») ;

— 1 420-1 445 cm^{-1} : vibration identique pour les méthylènes en α des CO, qui se superpose à la vibration de déformation de CH dans le CH_2 du vinyle pour les dérivés N-allylé et N-undécényle ;

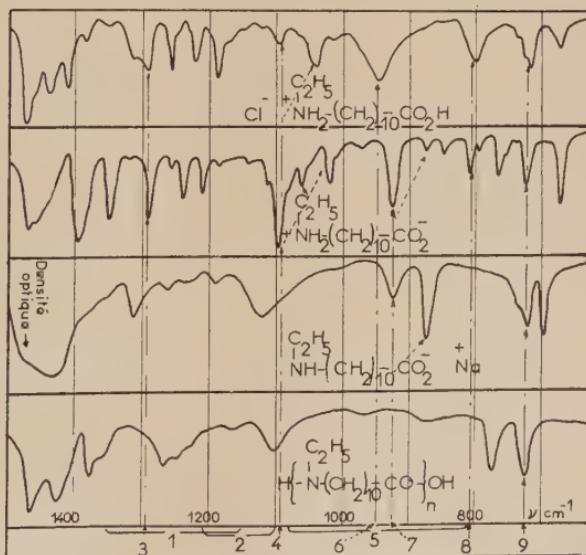
— 1 405-1 415 cm^{-1} : absorption due au COOH.

Les spectres sont représentés sur la figure 4.

3^o Domaine 1 400-600 cm^{-1} . — L'interprétation complète de cette région apparaît impossible par suite du grand nombre de bandes provenant en particulier des vibrations de déformation des méthylènes ainsi que des vibrations de valence C — C dans le squelette hydrocarboné. La comparaison entre les spectres des aminoacides, de leurs chlorhydrates, de leurs sels de sodium et ceux des polyamides qui en dérivent par polycondensation (fig. 5) doit permettre de caractériser les fréquences

Fig. 5. — Absorption infrarouge dans le domaine 700-1 500 cm^{-1} . Série de l'acide N-éthyl amino-II undécanoïque.

1. CH_2 « wagging » et « twisting » (³⁰), p. 346.
2. — C — N Vibration de valence (³⁰), p. 531.
3. NH_2^+ « wagging ».
4. NH_2^+ « twisting ».
5. — C — C — Vibration de valence (³⁰), p. 350.
6. — CO_2^- Vibration de déformation (²⁷).
7. Absorption due au CO_2H (²⁹), p. 148.
8. NH_2^+ « rocking ».
9. CH_2 « rocking » (³⁰), p. 346.



des vibrations de déformation de l'ion NH_2^+ ; les résultats actuellement acquis ne sont pas suffisants pour être considérés comme définitifs. Nous les signalons à titre indicatif :

1 655-1 620 cm^{-1} : absorption forte « scissoring »;

1 290-1 300 cm^{-1} : absorption forte « wagging »;

1 090-1 115 cm^{-1} : absorption forte « twisting »;

750-800 cm^{-1} : absorption moyenne à forte « rocking ».

En conclusion l'étude des spectres d'absorption dans l'infra-rouge nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

1) Les aminoacides secondaires aliphatiques sont ionisés à l'état solide.

Les aminoacides N-arylés se trouvent au contraire à l'état molécules non chargées.

2) Les ions NH_2^+ se caractérisent dans l'infra-rouge par les fréquences d'absorption suivantes :

Une ou plusieurs bandes entre 2 700 et 2 250 cm^{-1} ; ces absorptions sont caractéristiques mais non systématiques.

Fréquences de déformation de NH_2^+ :

1 655-1 620 cm^{-1} : absorption forte, la plus caractéristique, le spectre étant en général assez dépouillé dans ce domaine.

1 290-1 300 cm^{-1} : forte absorption.

1 090-1 115 cm^{-1} : forte absorption.

745-775 cm^{-1} : absorption moyenne à forte.

De plus certains aminoacides absorbent à 1 725 et à 1 480-1 500 cm^{-1} mais ces bandes sont trop irrégulières pour qu'on puisse leur trouver une signification.

IV. — Autres résultats.

Les deux structures mises en évidence par les méthodes sont caractérisées par d'autres propriétés.

Point de fusion. — Les produits ioniques ont un point de fusion supérieur à 100° C, les autres fondant à température nettement plus basse (40° à 75° C).

Solubilité. — Le caractère bipolaire apporte une solubilité, plus ou moins marquée, dans l'eau tandis que les dérivés arylés, non chargés, sont très solubles dans les solvants organiques.

Résistance électrique en cours de polycondensation. — Les mesures de résistance électrique ont été utilisées pour suivre qualitativement l'avancement de la polyamidification (19) (35) (36). L'influence de différents facteurs (température, pression, etc.) sera étudiée plus loin ; le N-phényl a, dès le début du chauffage, une résistance analogue à celle de ses homologues aliphatiques en fin de polycondensation. La structure non ionique de cet aminoacide est responsable de cette différence.

(35) J. DESPAS, *Thèse Paris*, 1955.

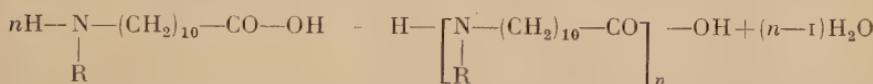
(36) F. WILOTH et W. DIETRICH, *Kolloid Z.*, 1955, **143**, 138.

TROISIÈME PARTIE

POLYCONDENSATION

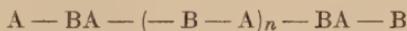
I. — Théorie de la polyamidification.

Les aminoacides N-substitués de la série undécanoïque sont capables de se polycondenser suivant l'équation :



La théorie de ce type de polycondensation a été étudié par de nombreux auteurs (37) (38) nous allons rappeler brièvement les résultats obtenus.

Soit le composé difonctionnel supposé parfaitement pur A — B, dans lequel le groupement B peut réagir sur A pour donner une liaison BA ; le polycondensat s'écrit :



N_0 est le nombre d'extrémités B par unité de volume (égal au nombre d'extrémités A) avant réaction, N ce nombre à l'instant t . L'avancement de la réaction p , rapport du nombre de groupements ayant réagi au nombre total de groupements est donné par :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

tandis que le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n est le quotient : nombre total de motifs (ou nombre initial d'extrémités) sur nombre de molécules :

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}.$$

Plusieurs cas sont à considérer :

1^o La réaction est du second ordre :

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2.$$

(37) P. J. FLORY, *Chem. Rev.*, 1946, **39**, 137.

(38) G. CHAMPETIER et R. VERGOZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 1.

Si k est indépendant de la longueur de chaîne séparant les deux groupements actifs (donc indépendant du temps) l'intégration est immédiate et donne :

$$\frac{I}{N} - \frac{I}{N_0} = kt, \quad \text{soit} \quad \overline{DP}_n = 1 + kN_0 t_0$$

le degré de polymérisation croît linéairement en fonction du temps.

2° La réaction est du troisième ordre. — *a)* Adjonction d'un catalyseur acide :

$$-\frac{dN}{dt} = kC_{\text{cat}} N^2$$

Si la concentration du catalyseur reste constante ce cas se ramène au précédent et la réaction reste apparemment du 2^e ordre :

$$kC_{\text{cat}} = k' \quad -\frac{dN}{dt} = k' N^2.$$

b) Catalyse par les extrémités acides (³⁷) :

$$-\frac{dN}{dt} = kN^3$$

en supposant toujours k indépendant de la taille des macromolécules :

$$\frac{I}{N^2} - \frac{I}{N_0^2} = 2kt \quad \overline{DP}_n^2 = 1 + 2N_0^2 kt.$$

Le carré du degré de polycondensation croît linéairement en fonction du temps.

II. — Méthodes expérimentales.

L'avancement de la polycondensation peut être suivi :

i) Directement au cours de la réaction :

par mesure de la diminution de masse due au départ d'eau ;

par mesure de la résistance électrique ;

par mesure de la viscosité de fusion.

Cette dernière méthode, utilisée par R. Vergoz pour suivre la polycondensation de l'acide amino-II undécanoïque (³⁹) est inapplicable

(³⁹) R. VERGOZ, *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 101.

aux polyundécanamides N-substitués, leur viscosité étant trop faible aux températures de 210°-250° C, nécessaires pour effectuer la réaction à une vitesse raisonnable.

2) Par études de prises d'essais : dosage des groupements terminaux (potentiométriquement et conductimétriquement) ou viscosité en solution.

Les conditions d'utilisation de ces différentes méthodes seront étudiées successivement. Seul le dosage des groupements terminaux donne des résultats quantitatifs valables dans les cas étudiés.

1^o Méthode thermogravimétrique. — 1) Principe de la méthode. — Nous avons utilisé pour ces essais une thermobalance de Chevenard à enregistrement graphique. La polycondensation a déjà été étudiée antérieurement par cette méthode (³⁵) (⁴⁰) (⁴¹).

Soit Δm_t la perte de masse observée à l'instant t , Δm_c la perte de masse calculée théoriquement, M et M' les masses moléculaires respectives de l'aminoacide et de l'eau, M la masse de monomère contenue dans le creuset :

$$\Delta m_c = \frac{m}{M} \times M'$$

$$p = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_c} = \frac{M}{M'} \times \frac{\Delta m_t}{m}$$

et :

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1 - p}.$$

Pratiquement les mesures thermogravimétriques ne peuvent pas être utilisées valablement pour des \overline{DP}_n supérieurs à 25.

De plus, de nombreuses causes d'erreurs systématiques sont à signaler :

— le four de la thermobalance n'est purgé de l'oxygène atmosphérique que d'une manière médiocre ; si cette purge est satisfaisante pour les produits aliphatiques saturés peu oxydables, elle est tout à fait insuffisante pour les dérivés éthyléniques ou aromatiques ;

— certains des monomères étudiés sont aisément sublimables et la perte de poids observée finit toujours par être nettement supérieure à la perte théorique ;

(³⁵) G. CHAMPELIER et J. KHALADJI, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1623.

(⁴¹) J. COLONGE et P. GUYOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, 233, 1604 ; P. GUYOT, *Thèse Lyon*, 1953.

— enfin, aux basses températures (120° à 150° C), la perte de masse ne correspond pas obligatoirement à l'avancement de la réaction de polycondensation ; l'eau est en effet fortement retenue dans le milieu réactionnel, très visqueux à ces températures.

2) Résultats expérimentaux. — a) *Sublimation*. — Il n'est pas possible, pour les réactions effectuées à 210° C sur le N-isopropyl, de fixer une limite de perte de poids, la sublimation étant beaucoup trop intense ; une

correction ne donne qu'une valeur très approximative de la vitesse de la réaction (l'ordre de grandeur semble valable jusqu'à des avancements de 90 p. 100, par comparaison avec des mesures obtenues par dosage des groupements terminaux).

b) *Polyamides à substituant aliphatique linéaire saturé*. — La sublimation ne joue, dans ce cas, qu'un rôle parasite, non prépondérant (dans les expériences les plus défavorables, les avancements maxima sont de 130 p. 100).

Fig. 6. — Polycondensation de l'acide N-phényl amino-11 undécanoïque à la thermobalance :

— Tracés directs $p = f$ (temps) à différentes températures.
- - - p_{corr} à 260° C.

La correction signalée précédemment est utilisable ; elle ne permet pas, cependant, de suivre la polycondensation avec précision pour les températures inférieures à 220° C, la limite dans la perte de poids n'étant atteinte qu'après plusieurs dizaines d'heures.

c) *Acide N-allyl amino-11 undécanoïque*. — L'étude de cet aminoacide a fait l'objet d'une publication antérieure (42) ; comme dans le paragraphe précédent la sublimation semble ne jouer qu'un rôle secondaire, mais les degrés de polycondensation déterminés par cette méthode ne sont pas en accord avec les résultats généraux obtenus pour les aminoacides N-substitués et sont nettement trop élevés ; ce désaccord peut être expliqué de la manière suivante.

L'influence de la sublimation est sous-estimée car la limite obtenue dans la perte de poids ne correspond pas à un avancement de 1 pour la

(42) G. CHAMPETIER et M. LAVALOU, Bull. Soc. Chim., 1958, 261.

réaction de polycondensation ; le dégagement d'eau est bloqué avant la fin de la réaction par suite de la gélification du produit. Cette gélification est aussi une cause d'erreur dans la détermination des groupements terminaux, comme nous le verrons plus loin.

d) *Produits hydroxylés.* — J. Despas (35) a étudié systématiquement par thermogravimétrie, plusieurs polyamides hydroxylés et en particulier le N-éthanol polyundécanamide. Les avancements limites de 150 p. 100 proviennent de la réaction de réticulation par intervention des — OH latéraux.

En conclusion, la méthode thermogravimétrique ne s'applique pas commodément à l'étude de la cinétique de la polycondensation des aminoacides secondaires; J.-P. Pied a obtenu des résultats semblables pour les ω -aminoacides à très longue chaîne carbonée (43).

2^e Résistance électrique en cours de polycondensation. —

1) **Principe.** — Ce procédé donne des renseignements qualitatifs sur la vitesse de polycondensation ; si, à notre connaissance, aucune théorie du phénomène n'a été développée, de nombreux auteurs ont cependant utilisé les mesures de résistance électrique, en particulier pour chercher à mettre en évidence la réticulation des polyamides hydroxylés (19) (35) (36).

Le montage expérimental est schématisé figure 7.

2) **Résultats expérimentaux.** — a) **INFLUENCE DU MONOMÈRE.** — La différence de structure entre les aminoacides aliphatiques et les produits aromatiques est mise en évidence par les mesures de résistance électrique au cours de la polycondensation.

La résistance électrique des premiers croît rapidement avec le temps, par suite de la disparition des centres ioniques ; celle du N-phényl, au contraire, décroît légèrement et se stabilise à une valeur sensiblement égale à celle obtenue pour le N-*n*-hexyl, dont le substituant latéral a la même masse (C_6H_{13} au lieu de C_6H_5 soit 85 et 77).

A 255° C, les courbes obtenues pour les différents monomères sont trop voisines pour être aisément comparables ; la fusibilité du mono-

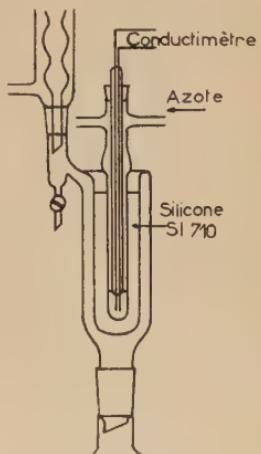


Fig. 7. — Jaquette à polycondensation. Mesures de résistance électrique.

(43) G. DUPONT, G. CHAMPETIER, J. COHEN et J.-P. PIED, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, 245, 1542.

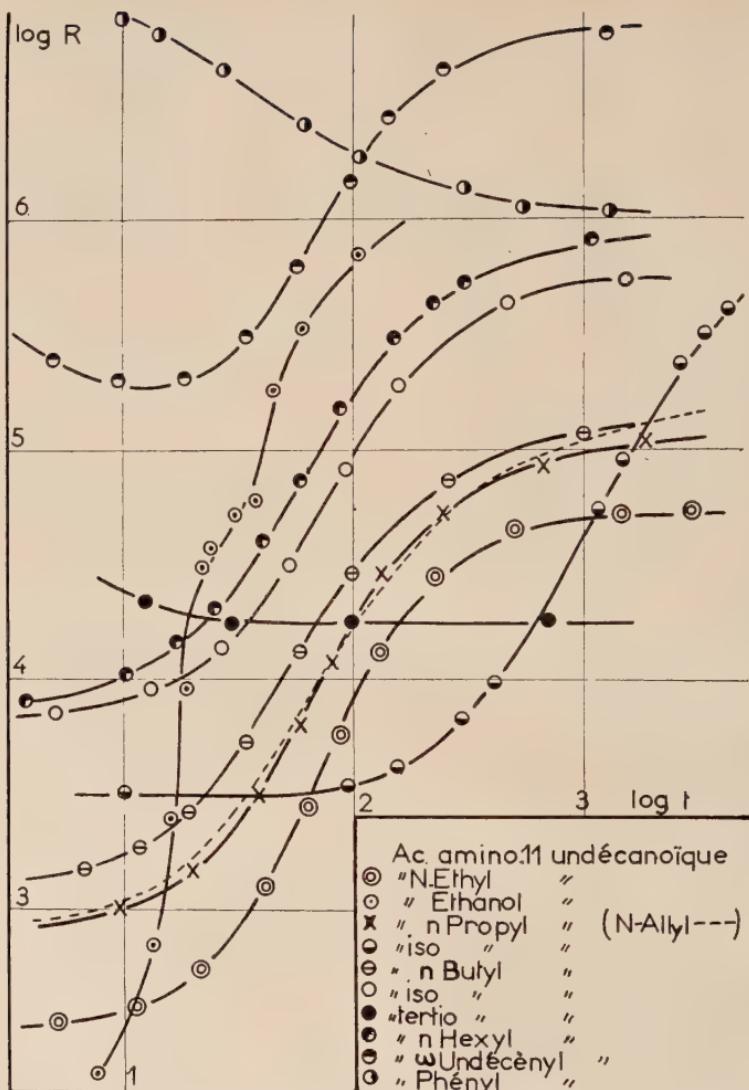


Fig. 8. — Polycondensations à 212° C.
Étude de la résistance électrique ; $\log R$ (Ohms) = f ($\log t$ min.).

mère et par suite la mise en température jouent ici le rôle fondamental, la polycondensation étant trop rapide, mis à part le cas du N-isopropyl.

A 212° C, figure 8, les courbes $\log R = f(\log t)$ se classent en plusieurs familles :

- 1) N-phényl. $\log R$ décroît comme nous venons de le voir.
- 2) Produits réticulables : N-éthanol.

$\log R$ croît très rapidement et ne se stabilise pas : il se forme des bulles dans la masse en cours de réticulation.

Ce phénomène est peu sensible pour le N-allyl qui suit très approximativement le N-*n*-propyl, sauf pour les longues durées de polycondensation.

3) Composés aliphatiques dont la chaîne latérale est du type — CH₂ — R.

Toutes ces courbes sont analogues et se déduisent l'une de l'autre par une translation d'axe vertical ; cependant la partie rectiligne voit sa pente diminuer lorsque l'encombrement du substituant augmente, simultanément les résistances initiale et finale croissent.

4) Chaîne latérale du type — CHRR'.N-isopropyl.

L'allure générale est conservée mais la courbe est fortement décalée vers les grands log *t* et, même pour de très longues durées de chauffage, la résistance ne se stabilise pas.

5) Chaîne latérale du type — CRR'R''.N-tertiobutyl.

La résistance reste constante entre 1 heure et 1 000 heures de polycondensation (?).

b) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Pour l'acide N-éthyl amino-II undécanoïque les courbes log R = *f* (log *t*) ont été tracées à 4 températures : 208°, 212°, 255°, 286° C (fig. 9).

a) Aux basses températures la courbe n'atteint pas un palier (réaction non complète).

b) Quand la température croît la pente de la partie rectiligne croît (cette pente semble donc en relation avec la vitesse de réaction).

c) Aux fortes températures la résistance croît brutalement, la courbe devenant monologarithmique.

d) Lorsque les paliers sont atteints, les résistances de ceux-ci sont d'autant moins grandes que la température est élevée.

e) INFLUENCE DE LA PRESSION. — Dans les opérations effectuées sous pression réduite la courbe log R = *f* (log *t*) ne présente pas de palier ; simultanément il apparaît une réticulation du polymère (odeur aminée, coloration, insolubilité).

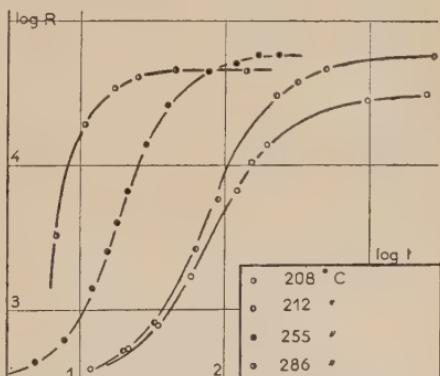


Fig. 9. — Polycondensation de l'acide N-éthyl amino-II undécanoïque à diverses températures ; étude de la résistance électrique : log R (en ohms) = *f* (log *t* min.).

3) Théorie. — Comme les variations de la résistance ne sont importantes qu'au début de la polycondensation on doit penser qu'elles sont reliées à l'avancement p de la réaction.

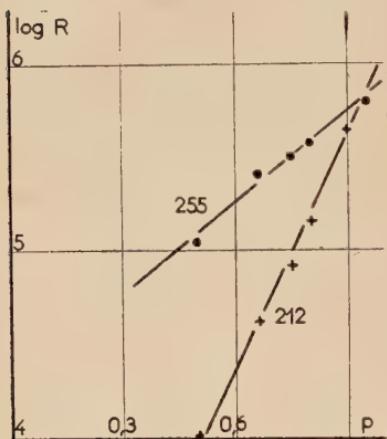


Fig. 10. — Courbes $\log R = f(p)$.
 p déterminé par dosage conductimétrique des groupements terminaux.
Acide N-isopropylamino-11 undécanoïque.

et :

$$\frac{\log \frac{R}{R_0}}{\log \frac{R_\infty}{R_0}} = p$$

4) Conclusion. — Sans insister sur cette interprétation, les études précédentes permettent de tirer les conclusions suivantes.

La mesure de la résistance électrique en cours de polycondensation est, comme la thermogravimétrie, une mesure de l'avancement de la réaction. Par conséquent elle n'est applicable que pour les bas poids moléculaires.

Elle apparaît particulièrement intéressante pour les produits sublimables, ayant une faible vitesse de polycondensation.

Comme elle est basée sur le caractère ionique du monomère, seuls les aminoacides « Zwitterion » peuvent être étudiés par cette méthode.

III. — Dosage des groupements terminaux.

1^o Principe. — La détermination du nombre des extrémités acides ou basiques d'un polyamide est une mesure simple de son degré de polymérisation moyen en nombre : en effet pour ϱ cm³ d'une solution

Les courbes $\log R = f(p)$ permettent de vérifier cette hypothèse. Pour se placer dans les meilleures conditions, il faut choisir une réaction suffisamment lente pour laquelle la mise en température (1 heure) ne joue pas une grande influence. Les polycondensations de l'acide N-isopropylamino-11 undécanoïque remplissent cette condition.

Comme le montre la figure 10, $\log R$ varie linéairement en fonction de p .

$$\log R = a + bp.$$

Avant toute réaction $p = 0$, $R = R_0$.

Quand la réaction est quasiment complète :

$$p = 1 \quad R = R_\infty$$

acide ou basique de titre t , en normalité, un prélèvement de masse m correspond à une masse moléculaire :

$$M_n = \frac{1000m}{\nu t}$$

(ceci suppose le polyamide du type H — NR CO₂H).

Dans le cas des produits N-substitués, la solubilité des polycondensats dans l'alcool permet d'effectuer le dosage des fonctions acides par conductimétrie ou potentiométrie et le dosage des fonctions amines par potentiométrie, le polymère étant dissous dans l'alcool absolu (⁴⁴) ; les remarques que nous avons faites au sujet des monomères restent valables dans le cas des polymères, seul le titre de la solution acide ou basique de référence est, dans le dernier cas, beaucoup plus faible. Cette dilution oblige, lorsque l'on effectue le dosage à l'aide d'une base diluée (N/20 à N/50), à prendre des précautions pour éviter la carbonatation à l'air. Pour améliorer le tracé des courbes de dosage nous avons effectué la correction de dilution (conductimétrie).

Nous avons parfois constaté des désaccords entre les résultats des dosages des deux types d'extrémités sans pouvoir trouver les causes de cette anomalie (¹⁸).

Comme la méthode conductimétrique est la plus rapide, elle a été utilisée pour étudier la cinétique de la polycondensation.

Les monomères sont purifiés par sublimation et polycondensés dans une jaquette (fig. 8) thermostatée par reflux de benzoate d'éthyle (212°-213° C) ou de glyotherm DO (eutectique diphenyle-oxyde de diphenyle 255° C). Le tube à polycondenser est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayage d'azote successifs ; le courant d'azote pur est maintenu, au bulle à bulle, pendant toute la durée de la réaction.

Expérimentalement, en répétant les mesures sur un même polymère, on est amené à admettre :

$$10 \text{ p. } 100 < \frac{\overline{DP}_n}{DP_n} < 5 \text{ p. } 100.$$

Le début de la réaction est évidemment l'instant où le tube est plongé dans la jaquette chauffée à la température désirée (mise en température 1 heure après l'introduction).

La réaction est arrêtée en plongeant le tube dans un bain de glace.

Il n'est pas possible d'utiliser la technique des prises d'essai ³⁹ pour les deux raisons suivantes :

1) Les polymères sont peu visqueux aux températures de polymérisation et restent pâteux à la température ambiante.

2) Les particules de produit sublimé, condensées dans la partie supé-

(⁴⁴) J. E. WALTZ et C. B. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448.

(¹⁸) G. CHAMPIER, B. CHAUVEL et M. LAVILLOU, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 4081.

rieure du tube, sont entraînées lors du prélèvement et perturbent les mesures.

Ceci oblige à répéter les expériences sur un lot de monomère bien homogène.

2^o Résultats expérimentaux. — a) AMINOACIDES à chaîne latérale aliphatique saturée portant un CH_2 en α de l'azote.

— à 212°-213° C.

Les résultats sont rassemblés sur la figure II.

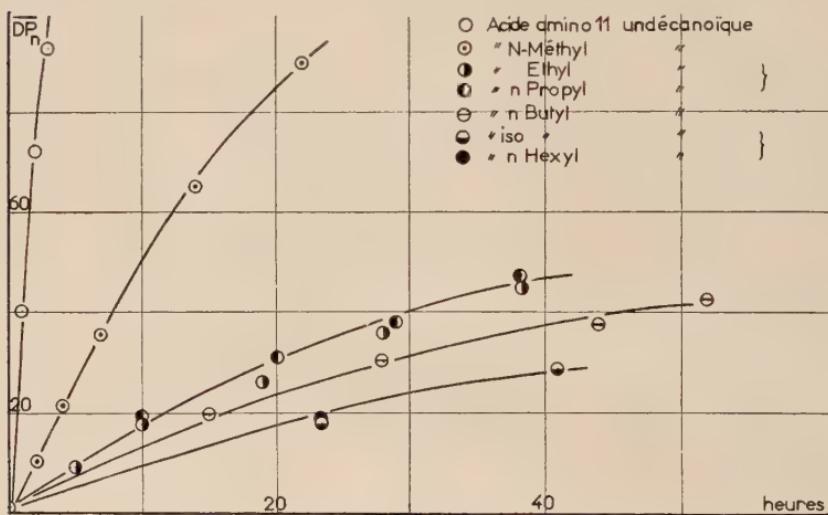


Fig. II. — Polycondensation à 212°-213° C.
Variation de $\overline{\text{DP}}_n$ en fonction du temps, en heures.

Il y a une grande différence entre l'amino-II et le N-méthyl puis entre le N-méthyl et ses suivants. Par contre, l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale n'a, ensuite, qu'un effet modéré. Le branchement de cette chaîne, à masse égale, diminue la vitesse de polycondensation.

Mis à part le cas de l'amino-II et peut-être du N-méthyl, il n'est pas possible, même en tenant compte des erreurs sur $\overline{\text{DP}}_n$, de faire passer une droite par les points expérimentaux.

La vitesse de la polycondensation, tout en diminuant sérieusement pour les derniers termes de la série, permet de préparer de véritables hauts polymères, ayant des degrés de polycondensation de 40 soit des masses macromoléculaires de l'ordre de 10 000.

— à 255° C.

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables, mais la vitesse est très nettement augmentée par rapport à celle des mesures précédentes.

dentés. En 50 heures, on atteint des degrés de polymérisation de 100 soit des masses moléculaires de 25 000 (tableau IV).

TABLEAU IV. — *Polycondensation à 255° C.*

Temps en heures	\overline{DP}_n				
	N-Éthyl	n-Propyl	n-Butyl	isoButyl	n-Hexyl
20	45	40	35		
48	108	115	76	49	57

En augmentant encore la température on continue à accélérer la réaction (N-éthyl 2 heures 285° C : $\overline{DP}_n = 20$) mais il apparaît des réactions parasites conduisant à des polymères réticulés insolubles ; des phénomènes analogues s'observent sur les produits laissés plus de 100 heures à 255° C ; ils n'ont pas été expliqués.

b) AUTRES MONOMÈRES DONNANT DES POLYAMIDES LINÉAIRES. — L'encombrement stérique diminue considérablement la vitesse de polycondensation, jusqu'à la rendre nulle, même à 255° C, pour le N-tertiobutyl.

Le tableau V donne les résultats obtenus pour le N-isopropyl (ionique) et le N-phényl (non ionique).

TABLEAU V

Polycondensations des acides N-phényl et N-isopropyl amino-11 undécanoïques.

Temps	\overline{DP}_n				
	isoPropyl		Phényl		
	212° C	255° C	212° C	255° C	308° C
2			1,5		
5			1,6		
20	3,6		2,4	4,6	28
24			2,7		
44	7,5		3,8		
50				9,2	
72	9,9	37	4,0		
96			5,5	19	

Le dérivé N-p-isopropylphénylé se polycondense à la même vitesse que le N-phénylé (à 212° C, le \overline{DP}_n est de 5,6 après 50 heures).

Il faut noter que les courbes $\overline{DP}_n = f(t)$ sont ici approximativement linéaires.

c) POLYAMIDES RÉTICULÉS. — La méthode n'est applicable, en principe, que jusqu'au « point de gel » ; pour le N-éthanol, la prise en masse est trop rapide et intervient avant la fin de la mise en température ; tout ce que l'on peut dire c'est que la polyamidification est peu avancée ; d'ailleurs, la plupart du temps, on obtient des mousses, les bulles de vapeur d'eau étant arrêtées par la gélification brutale du polymère.

La détermination des groupements terminaux a été appliquée au N-allyl (42). Les résultats d'ensemble précédents sont en désaccord avec les valeurs obtenues antérieurement (toujours trop élevées).

La mesure de l'insaturation du N-allyl polyundécéanamide par hydrogénéation catalytique (45), ou par bromatométrie (21) montre que, dès le début de la réaction, il y a une consommation importante des doubles liaisons (fig. 12).

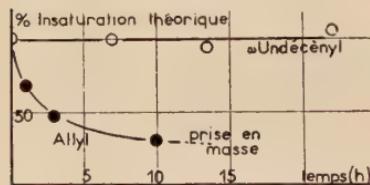


Fig. 12. — Insaturation des polyamides éthyléniques en pourcentage de l'insaturation théorique, en fonction du temps de polycondensation (en heures) à 212° C.

Ceci permet de penser qu'il se forme des « microgels » dans lesquels les groupements terminaux échappent au dosage conductimétrique. On constate que le \overline{DP}_n expérimental décroît lorsque l'on poursuit la mise en solution pendant plusieurs jours. Les résultats obtenus restent cependant très dispersés (tableau ci-après).

Temps de polycondensation (heures)	3	4	5	10
\overline{DP}_n limite du N-Allyl.	9	13	8	14

Pratiquement, la prise en masse s'effectue après 12-15 heures de polycondensation à 212° C.

Il n'en est pas de même pour le N- ω -undécényle (46). L'insaturation conserve sa valeur théorique et la gélification ne se produit qu'après plus de 25 heures à 212° C. Des \overline{DP}_n de l'ordre de 20 sont facilement obtenus alors que l'insaturation est encore 100 p. 100 de la théorie.

(45) P. SIGWALT, *Thèse Paris*, 1958, 61.

3° Interprétation. — Les études théoriques sur la polycondensation sont nombreuses, les vérifications expérimentales beaucoup plus rares. Elles portent presque toutes sur la polyestérisation, la polyamidification n'ayant été abordée que par Aelion (19) et Vergoz (38) (39).

Les études cinétiques sur la polyamidification sont en effet délicates. C'est une réaction en général rapide, ne se produisant qu'à température relativement élevée (supérieure à 180° C) et pour laquelle les solvants utilisables sont peu nombreux, pour ne pas dire inexistantes.

Aelion et Vergoz ont montré que la formation du polyundécanamide était une réaction du second ordre (ordre par rapport au temps), en se basant sur la linéarité de portions des courbes :

$$\overline{DP}_n = f(t).$$

Par des calculs statistiques complets Vergoz a déterminé l'énergie d'activation et a expliqué les écarts en fin de réaction avec la relation théorique donnant le \overline{DP}_n en faisant intervenir la notion d'équilibre.

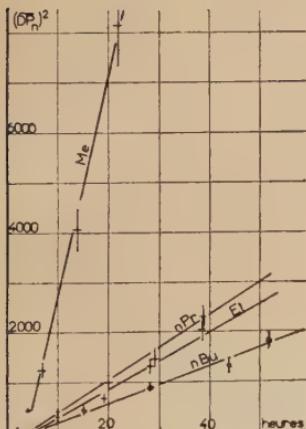


Fig. 13.

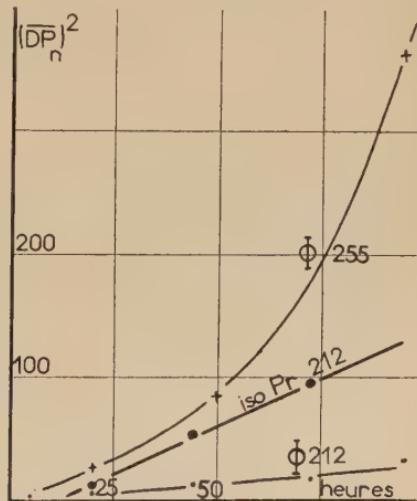


Fig. 14.

Fig. 13. — Courbes $(\overline{DP}_n)^2 = f(t)$;
polycondensations à 212° C.

Fig. 14. — Courbes $(\overline{DP}_n)^2 = f(t)$.
Cas du N-phényl et N-isopropylpolyundécanamide.

D'après les résultats exposés précédemment, cette polyamidification n'est plus du deuxième ordre pour les dérivés N-substitués de l'acide amino-II undécanoïque. Il n'est plus possible de parler d'équilibre car les écarts apparaissent pour des \overline{DP}_n beaucoup plus faibles, alors que la

viscosité du milieu est considérablement diminuée. On est amené à confronter les données expérimentales avec les valeurs théoriques d'une réaction du troisième ordre, c'est-à-dire à tracer les courbes :

$$(\text{DP}_n)^2 = f(t).$$

Ces courbes sont représentées sur la figure 13 pour les N-méthyl, éthyl, *n*-propyl, *n*-butyl et sur la figure 14 pour les N-phényl et N-isopropyl.

Les résultats sont probants pour les aminoacides du groupe du N-méthyl ; ils sont douteux dans l'autre cas, les $\bar{D}\bar{P}_n$ obtenus étant alors trop faibles pour permettre une conclusion certaine. Cependant, il est évidemment toujours possible d'interpréter les écarts par rapport à la courbe théorique pour une réaction du deuxième ordre, en tenant compte d'une impureté et surtout d'une réaction d'équilibre, comme l'a fait Vergoz dans le cas du polyundécanamide ; mais ce qui est valable dans ce cas ne l'est plus ici : les $\bar{D}\bar{P}_n$ étant beaucoup plus faibles et la mobilité du milieu considérablement augmentée. D'après Flory (47), dans le cas des polycondensats préparés à partir de diacides et de diamines aromatiques :



l'ordre serait 2.

Ceci est à rapprocher de nos résultats concernant le N-phényl ; ce qui permettrait de dire que la polyamidification est une réaction du troisième ordre pour les aminoacides ioniques alors qu'elle est du second ordre dans le cas des monomères non ioniques.

Pour pouvoir conclure définitivement deux types d'expériences sont nécessaires :

1) Polycondensations en solution, permettant d'étudier l'ordre par rapport aux concentrations. Nous avons vu les difficultés d'une telle étude.

2) Polycondensations en présence d'un catalyseur ramenant, comme l'a montré Flory (37) pour les polyesters, l'ordre à 2. Quelques tentatives ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants ; les catalyseurs essayés se décomposant aux températures de 210°-255° C nécessaires à la polyamidification.

En conclusion nous pouvons dire que la polyamidification semble être plus simplement interprétable comme une réaction du troisième ordre, mis à part le cas des monomères non ioniques, et que les résultats d'autres auteurs (48) sont en accord avec ce point de vue. Le cas du polyundécanamide est à classer à part ; ni l'hypothèse d'une réaction du deuxième ordre, ni celle d'une réaction du troisième ordre ne permettent une interprétation directe.

(47) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, 83 ; voir aussi Brevet américain 2 44192, 1941.

(48) J. KHALADJI, *Thèse Paris*, 1955.

QUATRIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES POLYUNDÉCANAMIDES N-SUBSTITUÉS

I. — Aspect physique.

Comme souvent dans les séries homologues, le premier terme présente des singularités. Le N-méthyl polyundécanamide est un solide d'allure parafinique qui pour les fortes masses moléculaires est relativement dur, cassant et fond à 60°-80° C (19) (20). Les autres polyundécanamides N-substitués, saturés ou aromatiques sont, dès que le \overline{DP}_n est supérieur à 5, des résines plus ou moins visqueuses dont la viscosité croît avec la masse moléculaire ; purs, ils sont bien transparents, leur indice de réfraction étant de l'ordre de 1,5. Le dérivé phényle se colore à l'air et à la lumière, en devenant jaunâtre.

Lorsque la polycondensation est poussée en forçant la température, en opérant sous vide, en poursuivant l'opération pendant plus de 100 heures, il se forme des gels insolubles, légèrement élastiques.

Des gels du même type sont obtenus beaucoup plus rapidement avec les produits éthyléniques ou hydroxylés ; le N-éthanol se prend en masse avant une heure à 212° C ; il forme en général une mousse. Le N-allyl se colore fortement en brun dès le commencement de la polycondensation ; la gélification est obtenue après 12-15 heures à 212° C. Le N-undécényl reste parfaitement incolore et ne se réticule qu'après plus de 25 heures à 212° C et donne un bloc mou, transparent, totalement dépourvu de bulles (18) (42) (46).

Fusion. Solidification. — Le refroidissement énergique des polyamides visqueux ci-dessus permet de les solidifier, entre — 50° et — 60° C. Au réchauffement ils fondent avant — 10° C. Afin de déterminer, d'une manière plus précise, cette température de fusion, nous avons effectué des mesures dilatométriques.

1) Dans une première série d'expériences, le mercure est introduit dans le dilatomètre contenant le polymère solide maintenu à — 60° C environ. Le remplissage terminé, le dilatomètre est porté dans un thermostat, initialement à — 40° C, dont la température est élevée à raison de 1° C par 10 minutes.

On trace les courbes donnant les variations du volume apparent en

(46) G. CHAMPETIER, B. CHAUVEL et M. LAVALOU, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 428.

fonction de la température (voir fig. 15). L'observation visuelle du phénomène permet de constater que le mercure, initialement solide, pénètre en fondant dans les lacunes produites par la brusque cristallisation du polymère ; cette pénétration est plus facile quand le polymère lui-même commence à fondre ; la première partie des courbes n'est pas reproductible, mais par contre ces essais permettent de définir assez bien la limite supérieure de la zone de fusion, limite à partir de laquelle les mesures deviennent parfaitement concordantes.

Tous les polymères préparés « fondent » dans ces conditions entre — 30° et — 20° C.

2^o Le polymère peut être cristallisé à — 35° C, par un séjour prolongé

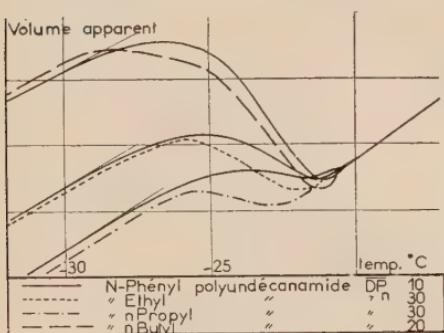


Fig. 15.

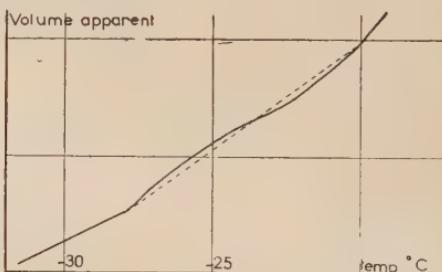


Fig. 16.

Fig. 15. — Dilatométrie (1^{re} méthode).

Fig. 16. — Dilatométrie (2^e méthode).

dans un appareil réfrigérateur ; le mercure, liquide à cette température, entoure alors parfaitement le solide ; en traçant les mêmes courbes que précédemment, on améliore la reproductibilité en diminuant la sensibilité (fig. 16).

Dans les deux cas, ces mesures permettent de dire que tous les polyamides linéaires N-substitués (mis à part le N-méthyl) « fondent » entre — 30° et — 20° C.

Il est difficile de préciser la nature exacte de la transformation. La courbe de refroidissement fait penser à un point de transition vitreuse, mais les valeurs obtenues correspondent bien avec les points de fusion des copolymères acide amino-11 undécanoïque/aminoacide substitué (20). Le point de fusion du polyundécanamide totalement substitué, extrapolé à partir des données sur les polymères partiellement substitués, se situerait à — 25° C.

Solubilité. — La substitution à l'azote augmente la solubilité des polyamides ; l'alcool devient un bon solvant pour tous les polyundécan-

amides N-substitués ; la solubilité devient considérable dans le cas du poly-N-phényl undécanamide ; en effet, ce polyamide est soluble dans cinq fois son poids de benzène, de tétrahydrofurane, de chloroforme, d'éthanol, de dioxane, d'acétate d'éthyle et d'acétone ; il donne des coacervats avec l'éther éthylique et le méthanol ; il est précipité de ses solutions par l'eau ou l'éther de pétrole, mais il s'agit toujours de produits de faibles masses moléculaires ($\overline{DP}_n : 10$; $M_n : 2\,500$).

II. — Viscosité en solution.

La viscosité des solutions de hauts polymères est liée à leur masse moléculaire, plus ou moins directement. La grandeur fondamentale est la viscosité intrinsèque $[\eta]$, limite de la viscosité réduite lorsque la concentration tend vers zéro.

Parmi les nombreuses formules proposées pour exprimer les variations de η_{red} en fonction de la concentration, nous avons choisi la forme de Martin⁽⁵⁰⁾ :

$$\log \eta_{red} = \log [\eta] + k[\eta]c.$$

Nous la justifierons par la suite.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre à écoulement, type Baumé, placé dans un bain thermostaté à 25°C à $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Le coefficient du viscosimètre est choisi de manière à avoir un temps d'écoulement d'environ 100 secondes pour le solvant pur ; ce temps varie de 150 à 250 secondes pour les solutions dont les concentrations sont comprises entre 0,5 et 5 g pour 100 cm^3 . Les dilutions sont effectuées volumétriquement.

1^o Influence du solvant. — Elle n'a pas été étudiée systématiquement. Habituellement la viscosité des polyamides est mesurée sur des solutions dans le *m*-résol. L'augmentation de la solubilité par substitution à l'azote permet l'utilisation de solvants plus commodes ; le N-éthyl polyundécanamide présente, dans l'acide formique pur, un comportement de polyélectrolyte, semblable à celui des polyamides classiques non substitués⁽⁴⁹⁾ ; c'est pourquoi l'acide formique est généralement utilisé dilué par 10 p. 100 d'eau. Il n'est pas, dans ces conditions, solvant du N-phényl polyundécanamide.

Parmi les solvants les plus courants, l'alcool absolu a été choisi. C'est un bon solvant de tous les polyundécanamides N-substitués.

⁽⁵⁰⁾ Voir par exemple : E. OTT et H. M. SPURLIN, *Cellulose*, 1955, **3**, 1212. Interscience, New York.

⁽⁴⁹⁾ J. R. SCHAEFFGEN et C. F. TRIVISONNO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4580.

2^o Influence de la concentration. — Partant d'une solution de concentration c , on trace (par 4 ou 5 dilutions) aisément la droite :

$$\log_{10} \frac{\eta_{sp}}{c} = \log \frac{t - t_0}{t_0 c} = a + bc.$$

L'extrapolation à $c = 0$ donne :

$$a = \log_{10} [\eta].$$

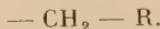
D'après la formule de Martin :

$$b = k[\eta].$$

Pour vérifier cette formule il suffit de calculer :

$$\frac{\log \frac{t_1 - t_0}{t_0 c_1} - \log [\eta]}{[\eta] c_1} = k.$$

La figure 17 représente une série de courbes, obtenues pour divers polyundécanamides ayant des \overline{DP}_n variables (15 à 110), dans lesquels le substituant est du type :



La constante k définie précédemment est sensiblement la même pour tous ces polymères (tableau VI), voir page suivante.

Par contre, pour les autres types de substituants les écarts sont nettement plus importants ; en particulier, le N-isopropyl et le N-phényl, pour de faibles masses moléculaires il est vrai, ne se classent pas dans la famille ci-dessus, bien que les viscosités intrinsèques soient du même ordre de grandeur.

Fig. 17. — Variations de la viscosité réduite en fonction de la concentration, pour différents polyundécanamides N-substitués.

3^o Influence de la masse moléculaire. — La relation entre la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque des hauts polymères s'exprime généralement sous la forme :

$$[\eta] = kM_\alpha.$$

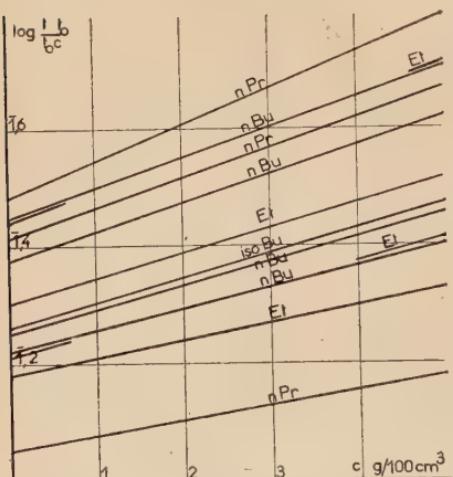


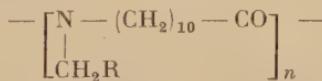
TABLEAU VI. — Calcul de k pour c = 5 g/100 cm³.

Motif	\overline{DP}_n	$\log [\eta]$	$[\eta]$	k	k moyen
n-Pr	108	1,480	0,302	0,210	
Et	95	440	276	197	
n-Bu.	90	443	277	190	
n-Pr	85	408	256	204	
n-Bu.	76	373	236	208	
Et	60	301	200	212	
isoBu.	49	258	181	236	0,218
n-Bu.	43	249	178	234	
Et	30	212	163	240	
n-Bu.	35	221	166	216	
Et	18	180	151	187	
n-Pr	15	052	113	285	

Cette formule s'applique aux masses moléculaires supérieures à 5 000 ; dans le cas de chaînes plus courtes, Sadron et Rempp (52) ont montré qu'il fallait utiliser d'autres formes :

$$[\eta] = A + BM\alpha.$$

Sur un graphique $[\eta]/\overline{DP}_n$, on constate que tous les points représentatifs des polyundécanamides du type :



se placent sur une même courbe, sensiblement rectiligne (fig. 18).

— Le N-méthyl est nettement à part.

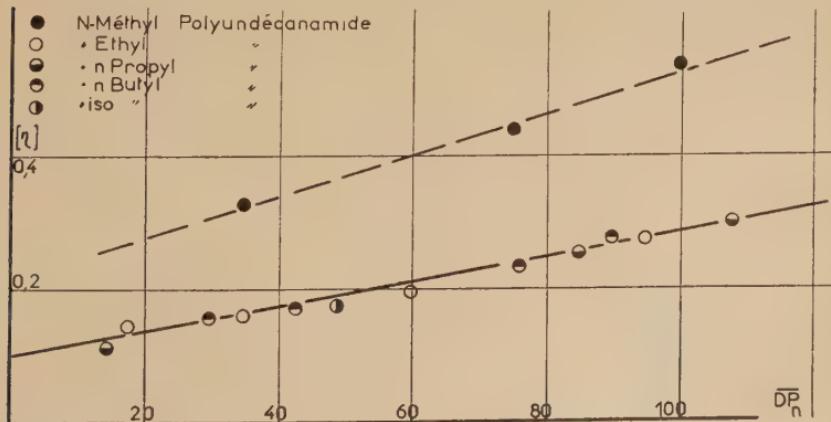


Fig. 18. — Variations de la viscosité intrinsèque en fonction du \overline{DP}_n . N-alcoyl polyundécanamide en solution dans l'alcool absolu.

(52) C. SADRON et P. REMPP, Symposium international de Chimie macromoléculaire, Prague, septembre 1957.

— Les autres produits substitués ont des points représentatifs situés dans la même région, mais il est difficile de conclure par suite de leurs faibles masses moléculaires.

L'équation $\eta = 0,10 + 1,9 \cdot 10^{-3} \overline{DP}_n$ représente valablement la variation de la viscosité intrinsèque des solutions alcooliques de polyundécanamides N-substitués (mis à part le N-méthyl), pour des \overline{DP}_n compris entre 10 et 100 (soit des masses moléculaires variant de 2 500 à 25 000).

4^o Autres phénomènes. — La réticulation des polyamides hydroxylés peut être mise en évidence en étudiant la variation de la viscosité intrinsèque des solutions en fonction du temps de polycondensation (⁵³).

Dans le cas du N-allyl polyundécanamide il n'est pas possible de déceler un point anguleux dans la courbe $[\eta] = f(t)$, les mesures étant peu reproductibles. Mais, après 4 heures de réaction à 212° C, le comportement du N-allyl est très différent de celui du N-n-propyl.

Les méthodes physiques habituelles ne donnant que peu de renseignements concernant ce polyamide éthylénique, nous avons cherché à obtenir des résultats plus précis par spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge.

III. — Spectres d'absorption dans l'infra-rouge.

1^o Influence du \overline{DP}_n . — L'évolution du spectre du N-n-propyl polyundécanamide en fonction de l'avancement de la polycondensation confirme les résultats obtenus sur les monomères (fig. 19).

Les bandes d'absorptions des groupements polaires disparaissent pour des \overline{DP}_n supérieurs à 10. Les modifications les plus caractéristiques sont les suivantes :

— dans la région 2 400-2 800 cm^{-1} , l'absorption due au NH_2^+ n'est plus décelable pour $\overline{DP}_n > 5$;

— à 1 620 cm^{-1} la bande correspondant à la vibration de déformation de NH_2^+ se double d'abord de celle de la vibration de valence $\text{C}=\text{o}$ dans le groupement amide, puis disparaît complètement ;

— à 1 550 cm^{-1} la vibration asymétrique du CO_2^- n'apparaît plus au-delà de $\overline{DP}_n = 15$;

— à 1 400 cm^{-1} la vibration symétrique du même ion est très atténuée dès $\overline{DP}_n = 4$ et fait place à une bande intense existant sous forme d'épaulement dans le monomère, à 1 380 cm^{-1} ; parallèlement la bande à 1 425 cm^{-1} (vibration de déformation du CH_2 en α du $\text{C}=\text{o}$) devient plus nette ;

(⁵³) K. G. ASHAR et G. CHAMPETIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1555.

— à 1 300 et 1 100 cm^{-1} , les doublets du spectre du monomère (vibrations de déformation de NH_2^+) sont remplacés par des bandes uniques, moins bien définies ;

— de 1 000 à 600 cm^{-1} , les bandes s'affaiblissent progressivement et il ne subsiste finalement qu'une absorption large à 850 cm^{-1} et deux bandes fortes à 725-750 cm^{-1} (chaînes polyméthyléniques).



Fig. 19. — Spectres d'absorption infrarouges de N-n-propyl polyundécanamides de différentes masses moléculaires.

2^o Influence du substituant (fig. 20). — a) CHAÎNES ALIPHATIQUES SATURÉES. — Tous ces spectres, excepté celui du dérivé N-méthylé, sont pratiquement identiques et permettent de caractériser successivement :

— Les vibrations du squelette hydrocarboné :

2 920, 2 860 cm^{-1} : vibrations de valence asymétrique et symétrique du CH_2 .

1 460-1 470 et 1 425 cm^{-1} : vibrations de déformation du CH_2 et du CH_2 en α des $\text{C} = \text{O}$.

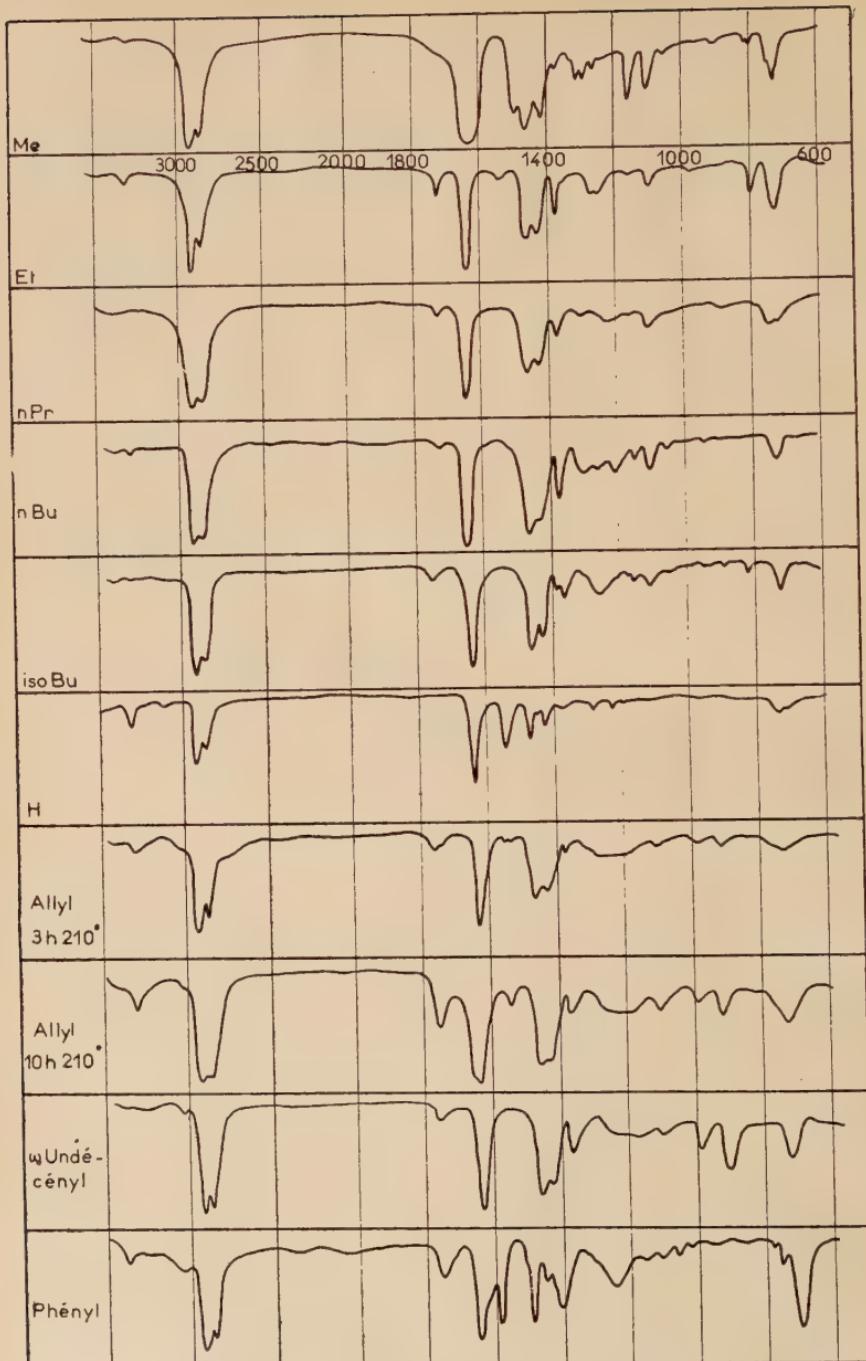


Fig. 20. — Spectres d'absorption infrarouges
des polyundécanamides N-substitués.

Plusieurs bandes entre 700 et 1 400 cm^{-1} (en particulier à 725 et 1 370 cm^{-1}) : vibrations de déformation de la chaîne polyméthylénique et vibration de valence C — N.

— La vibration de valence C = O du groupement amide à 1 635-1 640 cm^{-1} .

Remarque : il existe parfois de faibles absorptions à 1 725 et 3 300 cm^{-1} .

b) **PRODUITS NON SATURÉS.** — Les deux absorptions les plus caractéristiques sont situées à 990 et 905-915 cm^{-1} et correspondent aux vibrations de déformation de CH et CH_2 dans le groupement vinyle.

Le N-allyl polyundécanamide se différencie nettement des dérivés saturés ; les bandes situées à 3 300 et 1 725 cm^{-1} , faibles ou inexistantes dans tous les autres spectres, deviennent moyennes à fortes pour des temps de polycondensation de 10 heures à 210° C. Simultanément, à 1 540 cm^{-1} , il apparaît à la place de la bande due au CO_2^- (pratiquement invisible après 3 heures de polycondensation) une nouvelle absorption, moyenne à forte.

Pour interpréter ces bandes il faut admettre que le polymère contient :

1^o des fonctions esters (1 725 cm^{-1}) ;

2^o des groupements amides secondaires — CO — NH — (3 300, 1 630, 1 540 cm^{-1}) qui se comparent aisément avec ceux du polyundécanamide non substitué.

Parmi les vibrations possibles de la double liaison C = C, seules apparaissent les bandes caractéristiques des groupements vinyliques, ce qui ne permet pas de connaître le mécanisme du pontage.

c) **N-PHÉNYL POLYUNDÉCANAMIDE.** — Les fréquences des différentes vibrations du noyau aromatique sont aisément identifiées. Quel que soit le temps de polycondensation, il n'apparaît pas d'absorptions pouvant être interprétées comme provenant des groupements ioniques CO_2^- ou NH_2^+ . Ces spectres sont évidemment ceux de produits peu polycondensés ($\overline{\text{DP}}_n$ 5 à 10).

3^o **Interprétation.** — Les propriétés particulières du polyundécanamide sont dues à l'existence de liaisons hydrogène entre chaînes macromoléculaires ; cette liaison se traduit nécessairement par un déplacement des répartitions électroniques.

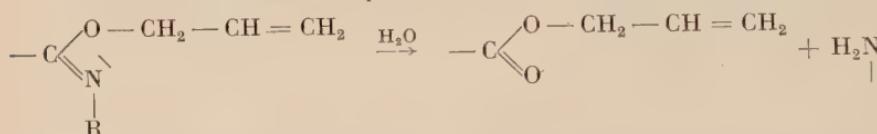
L'effet inductif du groupement méthyle favorise ce déplacement et se traduit par l'apparition de charges δ^+ sur le carbone du méthyle et δ^- qui se transmet jusqu'à l'oxygène amidique ; le faible encombrement du méthyle permet le développement d'interactions électrostatiques, nettement plus faibles cependant que les liaisons hydrogène du produit non substitué (ce qui est mis en évidence dans les points de fusion : 80° C au lieu de 186° C).

Lorsque l'encombrement du reste porté par l'azote croît, ces inter-

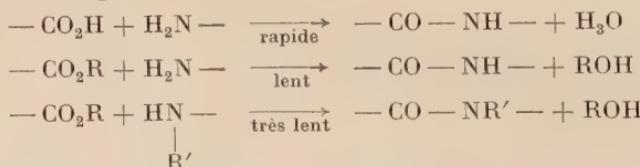
actions ne peuvent plus se développer bien que l'effet inductif soit accentué (il n'y a pas de transmission de charge le long d'une chaîne saturée) ; tous ces polyundécanamides ne présentent plus que des interactions du type Van der Waals (point de fusion — 25° C.).

Dans le N-allyl, par contre, la double liaison en position allylique permet le transfert d'électron, transfert qui peut aller jusqu'à la transformation de la structure en une forme iminoester, la répartition électronique réelle étant intermédiaire entre les deux formules limites. Cette transformation peut se faire intra ou intermoléculairement.

La forme iminoester est particulièrement sensible à l'hydrolyse :



Des deux nouvelles fonctions ainsi obtenues, l'une est très réactive (amine primaire) et réagit immédiatement par condensation en formant des groupements amides secondaires ; l'autre (fonction ester), nettement moins réactive dans ces conditions (54), ne disparaît que lentement, ce qui explique l'existence des absorptions correspondantes dans le spectre infra-rouge :



La diminution de l'insaturation ne peut donc pas être attribuée à l'élimination d'alcool allylique et il faut admettre que, parallèlement, il se développe une réaction de polymérisation consommant les doubles liaisons et amenant la réticulation.

La réticulation thermique très lente du N-undécényl polyundécanamide est en accord avec d'autres observations sur cette série (55).

Enfin, en présence d'air, des réticulations par autoxypolymérisation sont possibles ; elles sont catalysées par les sels de cobalt et leur mécanisme est à rattacher à celui du pontage des allyl amidons (56).

Toutes les tentatives de copolymérisation de ces polyamides éthyléniques avec des dérivés vinyliques ont actuellement échoué ; dans le cas du styrène la compatibilité est nulle ; elle serait meilleure avec l'acrylonitrile (57).

(54) S. B. SPECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2876.

(55) J. ROSS, A. I. GEBHART et J. F. GERECHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1275.

(56) J. CHAPADAUX, G. CHAMPETIER et E. SAVOSTIANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 185.

(57) R. MIHAILESCU, S. BITTMAN et A. RIZEA, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957.

En conclusion, les homopolymères des acides amino-II undécanoïques N-substitués ne présentent qu'un intérêt limité ; les fonctions latérales réactives ne peuvent avoir d'applications que dans le cas des copolycondensats.

Dans le dernier chapitre nous étudierons les propriétés les plus importantes des copolymères préparés à partir de l'acide aminé primaire et de ses homologues secondaires.

CINQUIÈME PARTIE

COPOLYCONDENSATION

I. — Théorie de la copolycondensation.

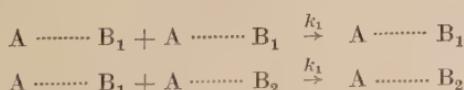
Les méthodes utilisées dans l'étude de la cinétique de la polycondensation sont applicables à la copolycondensation ; actuellement les théories de la copolyamidification ont toujours supposé que les constantes de vitesse étaient identiques pour les différents monomères de départ. Tant que les extrémités terminales réactives sont de même nature, cette hypothèse est valable, la constante de vitesse étant indépendante de la longueur de la chaîne carbonée⁽³⁷⁾ (copolymides préparés à partir d'un mélange d'aminoacides primaires ne différant que par le nombre d'atomes de carbone séparant les groupements acides et amines).

Il n'en est plus de même lorsque ces groupements ont des réactivités différentes, si l'un est une fonction amine primaire par exemple, l'autre étant secondaire.

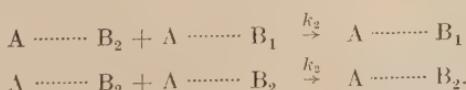
Soit ARB₁ et ARB₂ les deux aminoacides de départ : par condensation il se forme des molécules d'un des deux types suivants :



Les groupements B₁ peuvent disparaître par l'une des réactions :



et de même pour B₂ :



Soit N_1 et N_2 le nombre des groupements B_1 et B_2 à l'instant t . En supposant les réactions bimoléculaires simples :

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 + k_1 N_1 N_2 \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2^2 + k_2 N_1 N_2 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1(N_1 + N_2) \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2(N_1 + N_2). \end{cases}$$

Par division membre à membre on obtient :

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{N_1}{N_2}$$

qui conduit à l'intégrale :

$$\left(\frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{1/k_1} = \left(\frac{N_2}{N_{2,0}} \right)^{1/k_2}$$

en appelant $N_{1,0}$ et $N_{2,0}$ le nombre de groupements B_1 et B_2 avant réaction.

D'où les deux équations :

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 \left[N_1 + N_{2,0} \left(\frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{k_2/k_1} \right] \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 \left[N_2 + N_{1,0} \left(\frac{N_2}{N_{2,0}} \right)^{k_1/k_2} \right] \end{cases}$$

Ces deux équations différentielles sont simples, en principe, puisque les variables se séparent :

$$k_1 dt = \frac{-dN_1}{N_1 \left[N_1 + N_{2,0} \left(\frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{k_2/k_1} \right]}$$

de la forme :

$$k dt = \frac{dx}{x^2(1 + \alpha x m)}$$

avec :

$$k = -k_1; \quad x = N_1; \quad m = \frac{k_2}{k_1}; \quad \alpha = N_{2,0} \cdot N_{1,0}^{k_1/k_2}.$$

Cependant, les solutions de ce système ne sont facilement calculables que dans certains cas particuliers.

1^o $k_1 = k_2$: copolyamidification classique. — En posant $S = N_1 + N_2$:

$$-\frac{dS}{dt} = kS^2 \quad \text{soit} \quad -\frac{dS}{S^2} = kdt$$

et :

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = kt$$

comme :

$$\overline{DP}_n = \frac{N_{1,0} + N_{2,0}}{N_1 + N_2} = \frac{S_0}{S}$$

$$\overline{DP}_n = 1 + (N_{1,0} + N_{2,0})kt.$$

Formule classique pour une réaction du second ordre ; l'étude complète de ce cas a été effectuée par Inoue (⁵⁸) et Case (⁵⁹).

2^o $k_1 \gg k_2$. — Tout se passe comme si l'une des réactions n'avait pas lieu, le composé 2 joue alors le rôle de limiteur de chaîne (³⁸).

N_2 reste constant et égal à $N_{2,0}$:

$$-\frac{dN_1}{dt} = K_1(N_1 + N_{2,0})N_1$$

$$\left(\log_e \frac{N_1 + N_{2,0}}{N_1} \right)_0^t = N_{2,0}k_1 t.$$

En résumé, la théorie générale de la copolycondensation, même en se limitant au cas d'une réaction du second ordre, ne peut donner de résultats utilisables lorsque les deux constantes de vitesse ne sont pas extrêmement différentes. Qualitativement, on doit penser qu'en début de réaction l'extrémité la plus réactive aura tendance à créer des blocs comprenant uniquement des motifs de cette espèce, la différence de réactivité étant ensuite compensée par un effet de concentration. Ces blocs apportent au copolymère des propriétés particulières, dans la mesure où il n'y a pas de réarrangements ; ceux-ci sont certainement rendus plus difficiles par l'encombrement du substituant à l'azote, et les propriétés mécaniques, que nous étudierons plus loin, peuvent être attribuées à l'existence de tels blocs. La vérification de cette hypothèse pourrait être faite en modifiant la répartition des groupements constitutifs du copolymère. Les essais que nous avons tentés dans cette voie n'ont pas réussi pour le moment (préparation des dimères) :



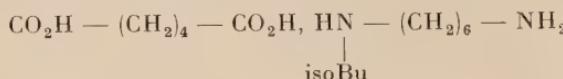
par une méthode mise au point au laboratoire par M. Guinot (⁵¹).

(⁵⁸) R. INOUË, *Rep. Osaka Indust. Research Inst.*, 1953, **304**, 1.

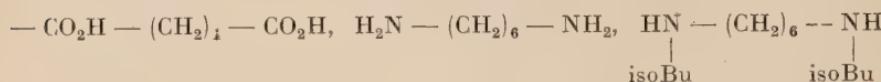
(⁵⁹) L. C. CASE, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957 ; *J. Polymer Sci.*, 1957, **26**, 333.

(⁵¹) M. GUINOT, *Ann. Chim.*, 1960, 1105.

Dans le cas des « nylons » substitués, Wittebecker (12) a vérifié les différences considérables de propriétés des deux copolyamides, à même taux de substitution, obtenus soit à partir du mélange binaire :



soit du mélange ternaire :



II. — Obtention des copolyamides. Propriétés.

1^o Généralités. — Par suite des différences de réactivité, il est difficile de séparer les divers facteurs pouvant avoir une influence sur les propriétés des copolymères.

Avec un même substituant, l'effet du taux de substitution peut être mis en évidence en poursuivant suffisamment la polycondensation pour rendre négligeables les variations de la masse moléculaire⁽¹⁹⁾ (⁶⁰).

En opérant dans les mêmes conditions, pour une composition déterminée, les caractéristiques des copolyamides peuvent être reliées à la nature des différents substituants. Ceci n'est pas possible :

a) pour les produits réticulables (la polycondensation est perturbée par la géification);

b) pour les aminoacides jouant le rôle de stabilisant (très faible réactivité) qui limitent considérablement le degré de polycondensation.

Nous avons étudié par ailleurs, les propriétés des copolymères préparés à partir des produits saturés, en fixant le taux de substitution à 50 p. 100.

2^o Points de fusion. — La variation du point de fusion des poly-undécanamides en fonction du taux de substitution a été étudiée antérieurement (20). Les points de fusion des copolyamides préparés par la suite confirment les résultats précédents : la température de fusion est pratiquement indépendante de la nature du substituant (tableau VII) ; seul le dérivé tertio-butylé est anormal : ceci est dû à sa très faible vitesse de réaction.

(⁶⁰) J.-P. PIED (*à paraître*).

TABLEAU VII. — Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) des copolyundécanamides (disparition de la biréfringence au microscope polarisant).

Taux de substitution en p. 100 . . .	0	25	50	75	100
Substituant					
Méthyl	186-87	161-4	137-8	79-82	79-82
Éthyl	»	161-2	129-30	74-75	-20, -30
<i>n</i> -Propyl	»		134-36		"
isoPropyl	»		129-33		"
Allyl (8 h, 210° C)	»		139-40		
<i>n</i> -Butyl	»		134-35		-20, -30
isoButyl	»		131-32		"
tertiButyl	»		180-81		
<i>n</i> -Hexyl	»		140-42		
Undécényl (25 h, 210° C)	»		145-46		
Undécényl (50 h, 255° C)	»			jamais totalement isotrope	
Phényl.	»	165	120-25	61	-20, -30

3^o Propriétés mécaniques — Les fibres de polyamides représentent les fabrications de textiles synthétiques les plus importantes, aussi leurs propriétés mécaniques ont-elles très souvent été étudiées sur des fils.

Pour obtenir des produits aisément filables il faut que les polymères de départ aient des masses moléculaires supérieures à 5 000 ; ceci limite les possibilités dans le cas des polyamides substitués, tous les monomères peu réactifs conduisant à des bas poids moléculaires.

Après 50 heures de polycondensation à 255° C, les copolyamides sont filés à la fusion (150°-160° C) dans une filière précédemment décrite (48). Les fils obtenus ont un aspect soyeux, brillant ; ils sont étirables à froid (300 à 500 p. 100). Chaque opération est effectuée sur une faible quantité de polymère (2 à 5 g) et le diamètre du fil est assez irrégulier ; après étirage il varie entre 5/100 et 20/100 de millimètre.

Les essais de traction ont été effectués sur une micromachine de Chevenard. Malgré certains inconvénients de cet appareil (opérations à force et allongements simultanément variables et à une vitesse d'étirage mal définie les renseignements obtenus sont intéressants car ils peuvent être comparés à de nombreux résultats d'autres auteurs (19) (35) (48) (61) (62)).

La méthode utilisée a déjà été décrite en détail (48) (63) ; rappelons que trois types d'essais sont réalisables :

(61) G. CHAMPETIER et J. KHALABJI, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1393.

(62) G. BEAUVALET et G. CHAMPETIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **229**, 209 ; G. BEAUVALET, *Ann. Chim.*, 1950, 313.

(63) P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.

- 1) Tracé de la courbe force-allongement jusqu'à la rupture.
- 2) Diagramme des grands cycles, permettant de mettre en évidence le caractère élastique.
- 3) Diagramme des petits cycles fixés et variation du module d'Young avec la charge.

a) RÉSISTANCES ET ALLONGEMENTS A LA RUPTURE. — Les caractéristiques des fils étirés sont données dans le tableau VIII. Les allongements sont exprimés en pour-cent de la longueur initiale et les forces sont rapportées au diamètre initial du fil. Celui-ci est mesuré à l'aide d'un oculaire micrométrique ; la précision de cette mesure est assez illusoire par suite de l'hétérogénéité des fils ; il est raisonnable de considérer que les mesures sont effectuées à 10 p. 100 près. C'est d'ailleurs ce que l'on constate en multipliant les expériences ; les résultats du tableau VIII sont des moyennes portant sur une dizaine de mesures.

Remarque : la limite d'élasticité apparente (« yeld point ») est de plus en plus difficile à définir lorsque l'encombrement de la chaîne latérale croît.

TABLEAU VIII

*Caractéristiques des polyundécanamides N-substitués
dans les essais de traction :*

limite d'élasticité apparente, charge et allongement à la rupture.

Substituant	$\Delta l/l$ p. 100		f kg/mm ²	
	« Yeld Point »	Rupture	« Yeld Point »	Rupture
Méthyl	13	40	11	15
Éthyl	30	80	15	20
<i>n</i> -Propyl.	70	130	15	20
isoPropyl		100		7
<i>n</i> -Butyl.	100	150	10	12
isoButyl.	150 (?)	330	8 (?)	12

D'après ces résultats les caractéristiques mécaniques sont analogues à celles des copolymères du type « nylon » correspondants (Wittbecker (12) (64)). En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, le polyundécanamide a une charge à la rupture comprise entre 50 et 70 kg/mm², pour un allongement de 10 à 12 p. 100. La résistance du dérivé isobutylé est donc environ 5 fois plus faible (pour le nylon 6/6, 4 à 5 g par denier pour le produit normal et 0,5 à 1,5 pour le dérivé isobutylé à 50 p. 100).

Si les allongements à la rupture croissent régulièrement avec l'encombrement de la chaîne latérale, les charges à la rupture semblent passer par un maximum (le dérivé isopropylé doit être classé à part, le \overline{DP}_n étant très faible). Ce phénomène peut être dû aux variations de réactivi-

vité, le monomère N-méthylé conduisant à un produit plus statistique que le N-éthylé ou le N-*n*-propylé ; la présence de blocs amines secondaires confère à ces derniers une meilleure résistance à la traction. Ensuite, la diminution importante de la réactivité se traduit par une décroissance nette de la masse moléculaire, ce qui entraîne un abaissement des propriétés mécaniques.

b) DIAGRAMMES DES GRANDS CYCLES ; PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES. — Les nylons isobutylés à 50 p. 100 possèdent une haute élasticité analogue à celle du caoutchouc (12) (64). L'allongement à la rupture du N-isobutyl polyundécanamide (à 50 p. 100 de substitution) semble confirmer l'analogie des deux séries. Mais les diagrammes de grands cycles mon-

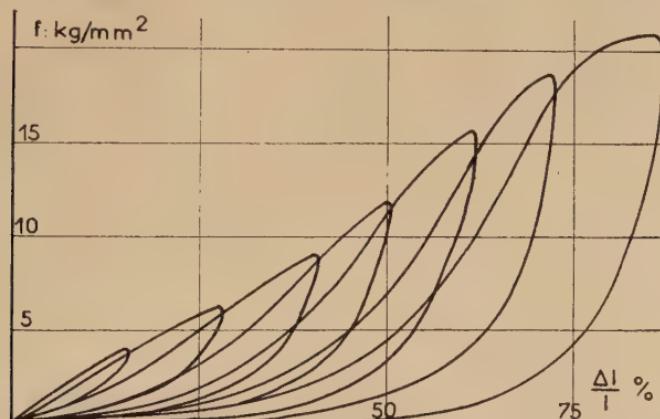


Fig. 21. — Diagramme de « grands cycles » N-*n*-propyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution).

trent que, dans le cas du polyundécanamide, la déformation permanente est très importante.

La forme de la courbe de traction se modifie avec le nombre d'étrages subis par la fibre ; la figure 21, qui représente un diagramme classique pour le dérivé *n*-propylé, met ce phénomène en évidence. Il est encore plus net sur la figure 22, relative au produit isobutylé, pour lequel on a tenu compte des déformations permanentes provenant de chacun des étrages successifs. On constate alors que la dernière traction, allant jusqu'à la rupture, ne donne plus qu'une déformation maximum de 60 p. 100, très éloignée des 300 p. 100 des homologues « nylon ».

De plus, dans le premier cycle, la récupération élastique n'est que de 75 à 80 p. 100 (95 à 99 p. 100 pour le nylon correspondant).

Il ne s'agit pas d'une élasticité retardée, à une échelle de temps rai-

(64) O. A. BREDESON (du Pont de Nemours), Brevet américain 2 670 267 du 23 février 1954.

sonnable tout au moins. En effet, après un premier étirage à 250 p. 100, le fil se rétracte pendant une dizaine d'heures mais, après 20 heures de repos, aucune variation n'est plus détectable.

Cette modification de la courbe de traction est-elle due à un changement de structure ou simplement à un fluage des macromolécules de polyamides dans la direction d'étirage ? P. Chevenard et G. Champetier puis G. Beauvalet ont montré que lorsqu'il y a modification de configuration (kératine, nylon hydroxylé), la courbe représentant les variations du module d'Young, en fonction de la charge évolue avec le nombre d'étirages ; en particulier, pour le premier étirage, cette courbe passe par un minimum alors qu'elle devient parfaitement linéaire et reproductible pour les étirages suivants. Cette évolution montre qu'au mécanisme purement élastique

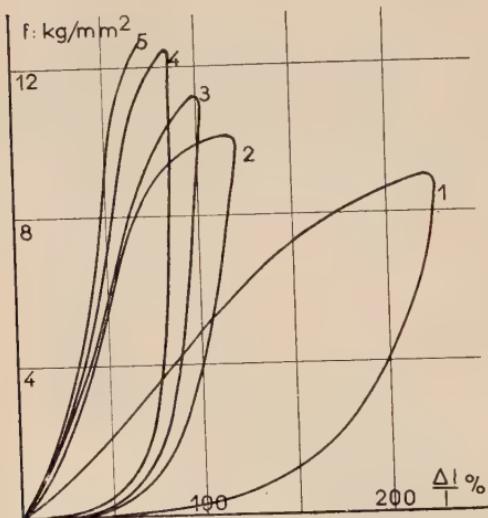


Fig. 22. — Courbes force-allongement d'un N-isobutyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution) en fonction du nombre d'étirages.

provenant de l'ouverture des angles valentiels de la chaîne carbonée, se superpose un autre phénomène (rupture de liaisons secondaires) pendant la première traction.

Ce phénomène peut être étudié grâce aux diagrammes des petits cycles fixés.

c) DIAGRAMME DES PETITS CYCLES FIXÉS. VARIATION DU MODULE D'YOUNG EN FONCTION DE LA CHARGE.— Les résultats suivants montrent qu'il n'y a pas de variation de la courbe (module d'Young/charge) avec le nombre d'étirages ; dès la première traction la courbe est linéaire et se reproduit, aux erreurs d'expériences près, pour les tractions suivantes.

Dans le cas du polyundécanamide isobutylé les déformations plastiques sont très importantes et il est difficile de fixer les petits cycles ; les erreurs expérimentales importantes se traduisent par une dispersion des points représentatifs qui restent cependant approximativement répartis autour d'une même droite (fig. 23 et 24).

Dans les étirages effectués sur un même fil la reproductibilité est bonne ; par contre, il est hasardeux de comparer les modules d'Young

de deux éprouvettes différentes, l'erreur sur le diamètre du fil, d'une part, et l'hétérogénéité de l'éprouvette d'autre part, amenant des écarts considérables sur les valeurs finalement calculées.

L'étude des propriétés mécaniques montre donc que les polyundécanamides N-substitués, contrairement à leurs analogues du type nylon, ne présentent pas de *caractère hautement élastique*.

Pour tenter d'expliquer cette différence inattendue, nous comparons, dans un dernier paragraphe, les clichés de diffraction de rayons X des deux familles de copolyamides.

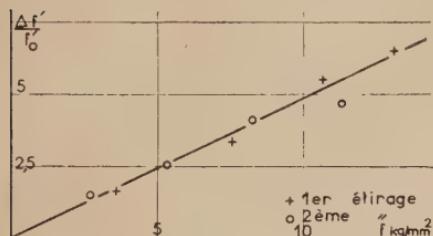


Fig. 23.

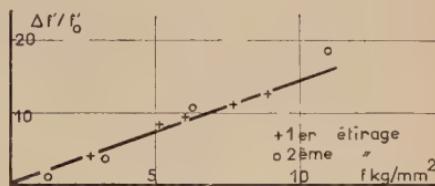


Fig. 24.

Fig. 23. — Diagramme des petits cycles N-méthyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution).

Fig. 24. — Diagramme des petits cycles N-isobutyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution).

4^o Structure cristalline des copolyundécanamides N-substitués. — Les polyamides sont susceptibles de cristalliser par un lent refroidissement du produit fondu ou par un recuit du polymère trempé. Dans le cas du « rilsan » il est difficile d'obtenir une forte cristallinité et les clichés de rayons X montrent que ce polyamide contient toujours un certain pourcentage de matière amorphe. Sur un filament non étiré, le cliché est du type diagramme de poudre ; après étirage on obtient un diagramme de fibre (fig. 25 a) dans lequel il subsiste toujours un halo amorphe d'intensité plus ou moins importante. En appliquant les hypothèses généralement admises pour les polyamides, R. Aelion (¹⁹) a déterminé les paramètres de la maille cristalline du rilsan.

Nous avons comparé les diagrammes des copolyundécanamides N-substitués à celui du produit non substitué ; la radiation utilisée est CuK α ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$). Les caractéristiques des chambres sont données sur les clichés. Les échantillons sont des faisceaux de filaments de 5 à 10/100 de millimètre de diamètre. Les traitements améliorant la cristallinité (⁶⁵) ne sont pas applicables, par suite des bas points de fusion des polyundécanamides étudiés.

(⁶⁵) G. BEAUVALET, G. CHAMPETIER et R. TERTIAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 2088.

a) COMPARAISON DES DIAGRAMMES RILSAN/N-*n*-PROPYL POLYUNDÉCANAMIDE. — Le N-*n*-propyl polyundécanamide (à 50 p. 100 de substitution), non étiré, est évidemment exempt d'orientation (fig. 25 b). Dans l'anneau principal A on peut distinguer :

- un halo diffus caractérisant une phase amorphe ou mal organisée A₁ ;
- un anneau fin caractérisant une phase cristalline A₂.

L'anneau central B est à rattacher à la période de fibre du polyamide.

Après étirage (fig. 25 c), A₂ disparaît totalement tandis qu'apparaissent les taches caractéristiques du rilsan orienté. A l'aide d'une caméra tournante, à secteurs, nous avons réalisé des enregistrements simultanés du rilsan et du dérivé substitué, sur des échantillons étirés ou non ; ils démontrent qu'on ne peut mettre en évidence aucune variation des positions des taches ou anneaux de diffraction lorsque l'on passe du rilsan au dérivé N-*n*-propylé.

Dans le diagramme de l'échantillon étiré, l'anneau A₁ persiste et il subsiste aussi un anneau central B', peu net.

Sur des filaments en extension (fig. 25 d) on ne note pas de différence appréciable avec le diagramme précédent.

b) INFLUENCE DU SUBSTITUANT. — Quel que soit le substituant (méthyle, fig. 26 a, éthyle, fig. 26 b, *n*-butyle, 26 c, isobutyle, 26 d) les diagrammes présentent les mêmes caractéristiques.

Contrairement aux résultats de Wittbecker (12) obtenus sur les nylons substitués, les clichés effectués sur le dérivé isobutylique étiré, étiré en extension, étiré après relaxation, sont tous identiques et confirment les différences entre les deux familles, différences déjà signalées dans l'étude des propriétés mécaniques.

c) INTERPRÉTATION. — Les propriétés mécaniques et les diagrammes de rayons X montrent que les chaînes des copolyundécanamides étudiés contiennent des blocs amides secondaires étendus qui donnent au copolymère son caractère cristallin. Ces blocs sont noyés dans un matériau amorphe qui s'organise mal. La disparition des propriétés élastiques est due à une rigidité trop marquée des blocs amines secondaires, l'agitation thermique et la désorganisation provenant des groupements latéraux n'étant pas suffisantes pour détruire l'arrangement cristallin obtenu après étirage.

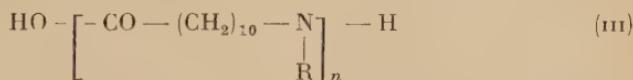
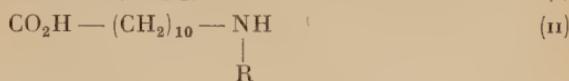
Cette opposition très nette avec les nylons analogues, à caractère élastique, peut provenir soit d'une cinétique de réaction différente (nous n'avons pas trouvé de résultats concernant les constantes de vitesse dans le cas des mélanges diacides/diamines primaires/diamines secondaires/diamines primaires-secondaires), soit de rearrangements plus importants limitant l'étendue des blocs amides secondaires.

L'utilisation de taux de substitution variés, de groupements latéraux

divers (constantes de vitesse variables) doit permettre de synthétiser une famille de polymères dont les propriétés élastiques seront échelonnées entre celles du type caoutchouc (faible ténacité, faible module élastique, fort allongement à la rupture) et celles des polyamides classiques (forte ténacité, fort module élastique, faible allongement à la rupture). Les résultats que nous avons obtenus montrent que les deux classes de polyamides (diacide/diamine et aminoacide) ont dans ce domaine, des comportements très différents.

CONCLUSION

Divers polyundécanamides (III) ont été préparés par polycondensation et copolycondensation des aminoacides (II) :



Les acides amino-II undécanoïques ont été obtenus par réaction des amines primaires sur le dérivé bromé (I), en présence ou non d'un solvant (eau, alcool).

Deux types de structures ont été mis en évidence par acidimétrie en milieu alcoolique et par spectrographie d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge.

En solution, comme à l'état solide, les aminoacides aliphatiques sont sous la forme ionique ; les produits aromatiques ne sont pas ionisés.

Les spectres infrarouges permettent de fixer les fréquences d'absorption caractéristiques des ions NH_2^+ . Les fréquences des vibrations de déformation de ce groupement (vibrations identiques à celles du méthylène) ont été identifiées entre 1 655 et 1 750 cm^{-1} (4 modes de vibration).

Tous ces aminoacides se polycondensent à 210°-255° C, mais la vitesse de réaction diminue régulièrement lorsque l'encombrement du groupement porté par l'azote croît, et devient nulle pour le dérivé tertio-butylé.

L'avancement de la réaction a été suivi par différents procédés :

— La sublimation des monomères rend la thermogravimétrie difficilement applicable. Cependant, une correction peut être effectuée si la perte de poids atteint une valeur limite.

La détermination de la résistance, comme la thermogravimétrie,

est une mesure de l'avancement de la polycondensation et par conséquent n'est intéressante que pour les faibles masses moléculaires.

— Le dosage acidimétrique des groupements terminaux nous a permis de tracer, avec une précision acceptable, les courbes représentant les variations du degré de polycondensation moyen en nombre en fonction du temps de polycondensation.

Les résultats obtenus s'interprètent simplement en supposant que la polyamidification est du troisième ordre, la vitesse de disparition des extrémités acides ou amines (N nombre d'extrémités par unité de volume) étant de la forme :

$$-\frac{dN}{dt} = kN^3.$$

Les courbes $(\overline{DP}_n)^2 = f(t)$, approximativement linéaires, sont en accord avec un ordre global de trois, par rapport au temps.

La diminution des interactions entre chaînes polyamidiques se traduit par une chute brutale du point de fusion :

	Polyundécanamide (interactions hydrogène)	186° C
N-Méthyl	» » { » électrostatiques).	80° C
N-Alcoyl	» » { » Van der Waals).	— 25° C

Corrélativement la solubilité du polymère augmente.

Le dérivé hydroxylé se réticule très rapidement (1 heure à 210° C) ce qui empêche toute réaction sur les fonctions alcools.

Les dérivés aromatiques ont toujours, dans les conditions opératoires utilisées, de faibles masses moléculaires. Cependant leur grande solubilité permet d'envisager des modifications intéressantes par substitution sur le noyau aromatique.

Le polyamide allylique devient insoluble après 10 heures de chauffage à 210° C ; la position particulière de la double liaison lui confère des propriétés spéciales. Le N-ω-undécényl polyundécanamide ne se gélifie que très lentement (25 heures à 210° C) ; son insaturation reste pratiquement égale à la valeur théorique. Dans les deux cas nous n'avons pas trouvé d'accélérateur ou d'inhibiteur de polymérisation actifs dans les conditions de la polycondensation.

L'étude théorique de la copolyamidification est rendue difficile par les différences dans les constantes de vitesse. Si le système d'équations différentielles régissant la cinétique de la réaction s'établit aisément, il ne peut être résolu que dans certains cas particuliers.

Au point de vue expérimental, les facteurs influençant les propriétés des copolymères ne sont pas facilement séparables. Nous avons étudié

l'effet du substituant en fixant le taux de substitution à 50 p. 100, et mis en évidence les propriétés suivantes.

— Le point de fusion des copolycondensats (acide amino-II undécanoïque/dérivé N substitué) est indépendant de la nature du reste R porté par l'azote.

— Les propriétés mécaniques varient avec l'encombrement du groupement R mais, simultanément, la masse moléculaire et la distribution des motifs constituant la chaîne polyamidique exercent une action importante.

— Contrairement au « nylon » N-isobutylé (à 50 p. 100), le « rilsan » isobutylé ne présente pas de caractère élastique.

— Les clichés radiocristallographiques confirment cette différence qui semble actuellement délicate à expliquer.

*(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École Supérieure de Physique et Chimie, Paris).*

PLANCHE II

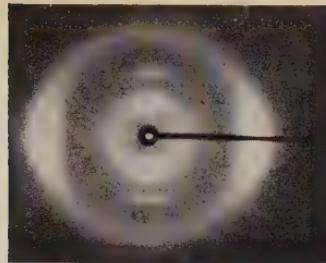


Fig. 26 a.

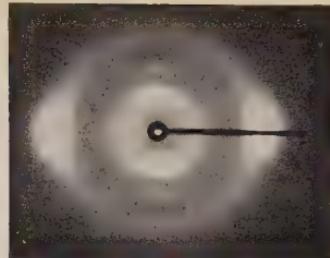


Fig. 26 b.

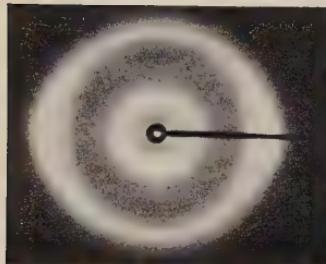


Fig. 26 c.

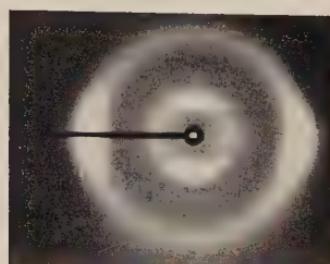


Fig. 26 d.

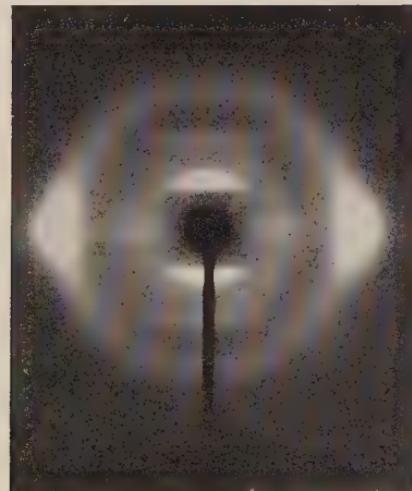


Fig. 26 e.

— a : Dérivé N-méthylé étiré,
 $\Lambda = 4$ cm.

— c : Dérivé N-n-butylé étiré,
 $\Lambda = 4$ cm.

— e : Dérivé isobutylé sous tension,
 $\emptyset = 360/\pi$.

— b : Dérivé N-éthylé étiré, $\Lambda = 4$ cm.

— d : Dérivé N-isobutylé étiré,
 $\Lambda = 4$ cm.

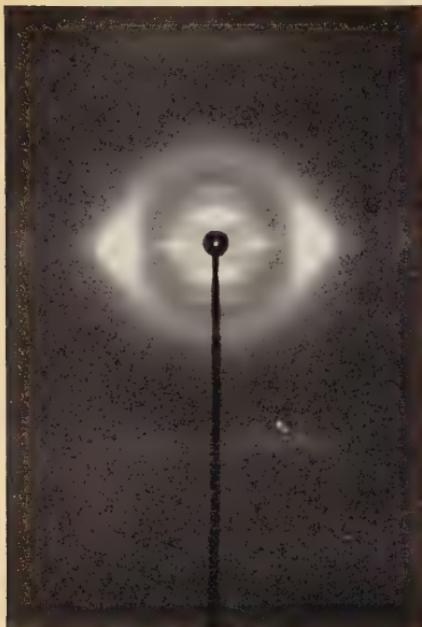


Fig. 25 a.



Fig. 25 b.



Fig. 25 c.

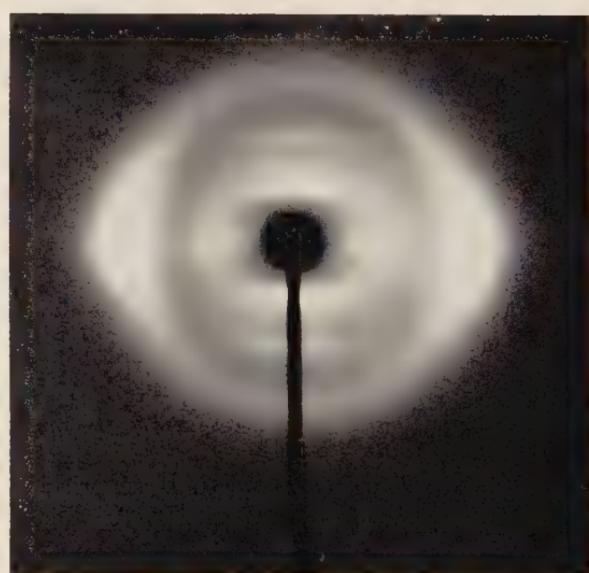


Fig. 25 d.

— a : Rilsan étiré, $A = 3$ cm.— c : Dérivé N-n-propylé étiré,
 $A = 4$ cm.

Fig. 25.

— b : Dérivé N-n-propylé non étiré,
 $A = 4$ cm.— d : Dérivé N-n-propylé sous tension,
 $\emptyset = 360/\pi$.

PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DE DIMÈRES DE L'ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOIQUE N-MÉTHYLÉ ET N-ÉTHYLÉ SUR LA FONCTION AMIDE (*)

Par BERNARD CHAUVEL

INTRODUCTION

Les polyamides constituent un groupe important parmi les composés macromoléculaires linéaires fournissant des fibres textiles. Cela tient à leurs propriétés remarquables tant mécaniques que physiques ou chimiques : forte résistance à la traction accompagnée d'une certaine élasticité, point de fusion élevé, haute cristallinité, insolubilité. Toutes ces propriétés sont évidemment reliées à la structure moléculaire de ces polymères.

La constitution chimique d'un polyamide, quel que soit son mode de préparation (polycondensation d' ω -aminoacides ou de sels diamines-diacides et polymérisation de lactames), est caractérisée par la présence de fonctions amides — CO — NH — régulièrement disposées dans une longue chaîne méthylénique.

Lorsque les atomes d'oxygène des fonctions amides d'une chaîne se trouvent à la distance 2,8 Å des atomes d'azote des fonctions amides d'une chaîne voisine, l'interaction hydrogène a son intensité

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 28 avril 1961 devant la Commission d'examen.

maximum. Certains facteurs influent sur le nombre possible de ces interactions et sur leurs positions favorables : la masse macromoléculaire, l'espacement des groupes amides pouvant interagir, la substitution de l'hydrogène de l'azote par un radical.

Or G. Champetier et R. Aelion (1) (2) ont montré que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de leur indice d'interaction hydrogène (nombre de fonctions amides pour 100 atomes de la chaîne principale). Cette règle se vérifie, en particulier, de façon satisfaisante, pour les copolyundécanamides N-substitués jusqu'à des taux de N-substitution compris entre 50 et 75 p. 100 faisant disparaître progressivement les interactions hydrogène (3) (4). Par conséquent, celles-ci ont leur intensité maximum dans ces copolyamides N-alcoylés. Ceci ne peut s'expliquer que par la présence de séquences amides secondaires et non par une répartition statistique des groupements substituants qui, à cause de leur encombrement stérique, diminueraient l'intensité des interactions hydrogène. L'existence de telles séquences amides secondaires pourrait être vérifiée en préparant des copolyamides dans lesquels les groupements substituants auraient une répartition régulière connue. Dans cette voie, nous avons tenté d'obtenir des copolyundécanamides N-alcoylés une fois sur deux ou copolyundécanamides alternés par polycondensation des dimères de l'acide amino-11 undécanoïque N-substitués sur la fonction amide :



Ces derniers sont préparés par les méthodes habituellement utilisées pour la synthèse des peptides.

Le plan de notre travail comportera alors trois parties :

Dans la première, nous traiterons de la préparation et de la polycondensation des dimères de l'acide amino-11 undécanoïque non substitué, N-méthylé et N-éthylé sur la fonction amide.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la cinétique de copolycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et de ses dérivés N-méthylé, N-éthylé et N-n-propylé.

Enfin la dernière partie aura trait à l'étude des propriétés et de la structure des copolyamides alternés et des copolyamides N-alcoylés à 50 p. 100.

(1) G. CHAMPETIER et R. AEYLON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 683.

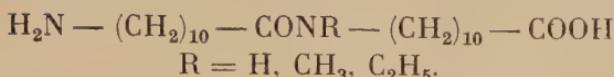
(2) G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 853.

(3) M. LAVALOU, *Ann. Chimie*, à paraître.

(4) G. CHAMPETIER, M. LAVALOU et J.-P. PIED, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 708.

PREMIÈRE PARTIE

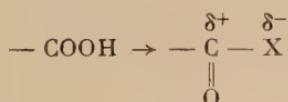
PRÉPARATION DES AMINOACIDES



I. — Généralités.

I^o Synthèse des peptides ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾. — La formation d'une liaison peptide est une N-acylation par un reste aminoacide à l'azote d'un deuxième aminoacide. L'azote nucléophile du deuxième composé se lie par son doublet électronique libre au carbone du groupement carboxyle du premier composé. Ce carbone étant peu électrophile surtout dans l'anion du carboxyle stabilisé par mésomérie, tel qu'il existe en solution aqueuse neutre ou à l'état solide dans les α -aminoacides zwitterions, les deux groupements fonctionnels ne peuvent se lier que :

A. — Par activation du carboxyle à l'aide d'un groupement électronégatif (X) qui polarise positivement le carbone qui devient alors électrophile :



Le groupement X peut être un halogène ⁽⁸⁾, un azide ($—\text{N}_3$) ⁽⁹⁾, un reste acide donnant des anhydrides mixtes tels que les restes sulfurique ($—\text{OSO}_3^-$), phosphorique ($—\text{OP} = \text{O}$), carboxylique ($—\text{OC(R)} = \text{O}$). On peut aussi envisager la formation d'anhydrides cycliques tels que les carboxyanhydrides ou corps de Leuchs, des esters ou des thioesters activés, etc.

⁽⁵⁾ E. L. WITTEBECKER, R. C. HOUTZ et W. W. WATKINS, *Ind. Eng. Chim.*, 1948, **40**, 875.

⁽⁶⁾ Th. WIELAND, *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 417 ; Th. WIELAND, *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

⁽⁷⁾ J. S. FRUTON, *Adv. Protein Chemistry*, 1949, **5**, 32 ; M. GOODMAN et G. W. KENNER, *Adv. Protein Chemistry*, 1952, **12**, 471.

⁽⁸⁾ E. FISCHER, *Ber.*, 1905, **38**, 2915 ; 1906, **39**, 350.

⁽⁹⁾ Th. CURTIUS, *Ber.*, 1904, **37**, 1284.

B. — Par activation de l'amine à l'aide d'un groupement Y dont la nature conditionne le mécanisme :



Le groupement Y peut être un reste isocyanate ($\text{O} = \text{C} = \text{N} -$), phosphoramide ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 - \text{P} - \text{N} =$), phosphorazoïque ($- \text{N} = \text{P} - \text{N} =$), etc.

C. — En utilisant un agent de condensation tel que la N,N'-dicyclohexylcarbodiimide ($\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{N} = \text{C} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_{11}$).

Pour l'obtention de l'un des premiers termes des produits de condensation (dimère, trimère, tétramère, ...), il faut, en outre, protéger la fonction amine présente dans le peptide ou l'aminoacide acylant par un groupement qui, après la formation de la liaison peptide, peut être enlevé. On utilise, le plus souvent, les restes carbobenzoxyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO} -$, phtaloyle ou phthalyle $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 -$, tosyle ou toluènesulffonyle $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 -$, trityle ou triphénylméthyle $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} -$, trifluoroacétyle $\text{CF}_3\text{CO} -$. De même, la fonction carboxyle du peptide ou de l'aminoacide à acyler doit être bloquée. A cet effet, lorsqu'on opère en milieu aqueux le carboxyle est sous forme de sel alcalin, tandis que lorsqu'on opère en milieu anhydre, on prépare un ester méthylique, éthylique ou benzylique que l'on coupe ensuite après formation de la liaison peptide.

2^o Synthèse des oligoamides. — Les oligoamides linéaires et cycliques constituent des composés isomoléculaires intermédiaires entre leurs monomères et leurs hauts polymères. Les méthodes de synthèse des peptides ont été étendues à leur préparation. Ils peuvent être obtenus à partir d' ω -aminoacides ou de diamines-diacides, ces derniers pouvant donner naissance à des oligoamides diamines ou diacides ou encore aminoacides.

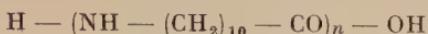
C'est ainsi que furent préparés certains oligoamides de l'acide ϵ -aminocaproïque. Suivant les auteurs, l'aminoacide acylant était le chlorure de l'acide N-phtaloyl-⁽¹⁰⁾, le chlorure de l'acide N-carbobenzoxy-⁽¹¹⁾, l'anhydride mixte de l'acide N-carbobenzoxy- ϵ -amino-caproïque⁽¹²⁾.

⁽¹⁰⁾ G. M. VAN DER WANT et A. J. STAVERMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 379 ; G. M. VAN DER WANT, H. PETERS et P. INKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 1221.

⁽¹¹⁾ H. WEST, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1954, **5**, 145.

⁽¹²⁾ R. DIPPELHOFER, *Thèse Mayence*, 1953 ; E. REXROTH, *Thèse Heidelberg*, 1955 ; H. ZAHN et coll., *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 229 ; H. ZAHN et D. HILDEBRAND, *Ber.*, 1957, **90**, 320.

Les oligoamides de l'acide amino-II undécanoïque :

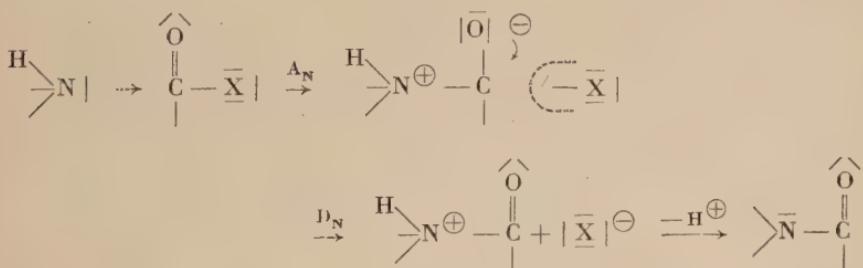


avec $n = 2 - 5$ ont été préparés par H. Zahn et H. Roedel (13) en bloquant l'amine par le reste carbobenzoxyde et en utilisant les cinq méthodes suivantes : anhydride mixte, carbodiimide, phosphitamide, phosphorazoïque et isocyanate. M. Rothe (14) a utilisé également la méthode des anhydrides mixtes et le reste carbobenzoxyde pour obtenir le dimère de l'acide amino-II undécanoïque.

Le dimère de l'acide γ -aminobutyrique a été obtenu d'une part en utilisant le chlorure de l'acide N-phtaloylé (15) pour préparer le polybutanamide, celui-ci ne pouvant être obtenu à partir du monomère qui se cyclise au chauffage, et, d'autre part en utilisant l'anhydride mixte de l'acide N-carbobenzoxy- γ -aminobutyrique (16).

Des dimères de plusieurs α -aminoacides et de l'acide amino-II undécanoïque ont été également préparés (17).

En ce qui concerne notre étude, nous avons réalisé la synthèse de dimères à partir, d'une part, du chlorure de l'acide N-phtaloyl-amino-II undécanoïque et, d'autre part, de l'anhydride mixte de l'ester éthylique de l'acide formique et de l'acide N-carbobenzoxy-amino-II undécanoïque. Le mécanisme des réactions mises en jeu dans chacune de ces deux méthodes est une substitution nucléophile ($A_N D_N$) qui comporte une attaque nucléophile (A_N) et un départ nucléofuge (D_N) (18) :



(13) H. ROEDEL, *Thèse Aix-la-Chapelle*, 1958 ; H. ROEDEL et H. ZAHN, *J. of Polymer Sci.*, 1959, **43**, 539 ; H. ZAHN et coll., *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

(14) M. ROTHE, *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

(15) S. MURAHASHI, H. SEKIGUCHI et YUKI, *C. R.*, 1959, **152** ; H. SEKIGUCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1827.

(16) R. L. EVANS et F. IRREVERRE, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 863-864.

(17) G. CHAMPETIER et H. GUINOT, *C. R.*, 1959, 1829 ; H. GUINOT, *Ann. Chim.*, 1960, 1105.

(18) J. MATHIEU, *Principes de synthèse organique*, Masson et Cie, éditeurs.

II. — Méthode au chlorure d'acide (8).

1^o Princip. — Cette méthode s'apparente à la réaction de Schotten-Baumann, la fonction amine étant protégée par le reste phthaloyle (1⁹). Cette méthode mise au point par J. C. Sheehan et V. S. Frank (7) (2⁰) a été couramment utilisée dans la synthèse des peptides (2¹). Pour les ω -aminoacides, elle a été employée par G. M. Van Der Want (1⁰), H. Sekiguchi (1⁶) et G. Champetier et H. Guinot (1⁷), mais au lieu d'opérer en milieu aqueux, nous avons effectué la N-acylation en milieu éther anhydre, ce qui évite, d'une part, l'ouverture possible du reste phthaloyle en acide amidophthalique par les solutions aqueuses alcalines (2²) et, d'autre part, l'hydrolyse possible du chlorure d'acide qui est le groupement activateur le plus électronégatif, néanmoins la vitesse d'aminolyse est de beaucoup supérieure à la vitesse d'hydrolyse. L'acide N-phthaloyl-amino-11 undécanoïque pouvant se former à partir du chlorure d'acide est extrait à l'aide d'une solution diluée de carbonate de potassium. Pour permettre cette extraction nous avons préalablement estérifié par l'alcool benzylque (1³) (2³) le carboxyle de l' ω -aminoacide à acyler. Les groupements protecteurs sont ensuite enlevés après la formation de la fonction amide. Tout d'abord, on forme avec le reste phthaloyle un complexe hydrazinique en milieu alcoolique, qui est ensuite éliminé sous forme de phthalhydrazide qui précipite par action de l'acide chlorhydrique (1⁹) (2⁰) (2¹). En second lieu, l'ester benzylque est coupé en milieu acide acétique anhydre à 60° par le gaz bromhydrique sec (2⁴) et cela sans risque de coupure de la liaison amide formée. Enfin le sel de l'aminoacide obtenu est neutralisé en milieu aqueux par un excès de triéthylamine.

(1⁹) R. RADENHAUSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1895, **52**, 446 ; H. R. ING et R. M. F. MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.

(2⁰) J. C. SHEEHAN et V. S. FRANK, *J. A. C. S.*, 1949, **71**, 1856.

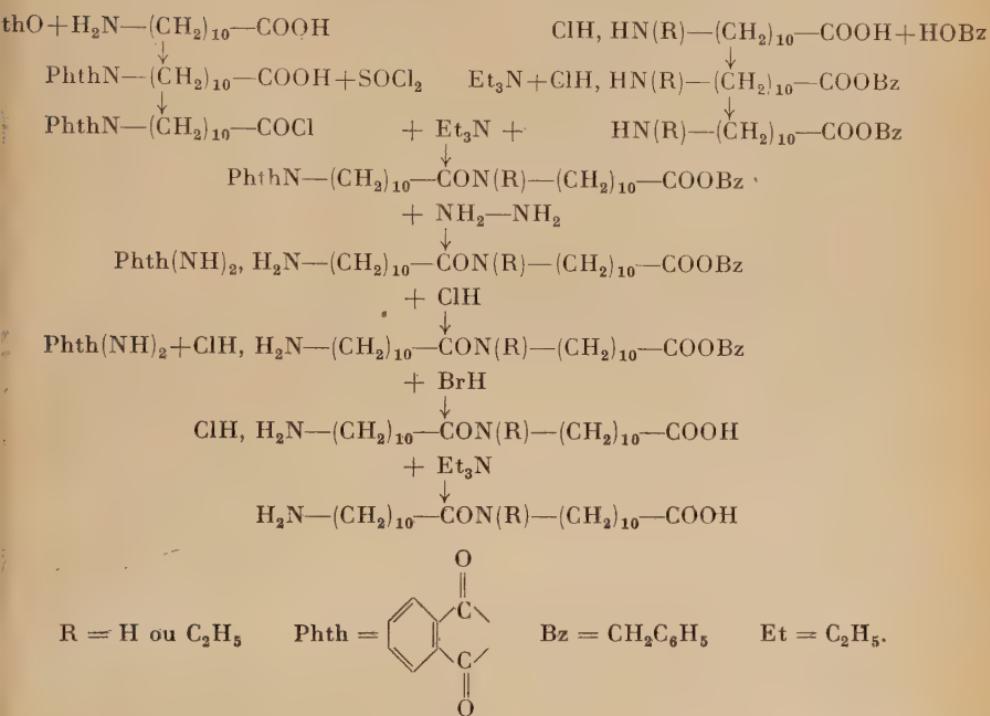
(2¹) F. E. KING et coll., *J. Chem. Soc.*, 1957, 873.

(2²) Z. B. H. HANSON et R. ILLHARDT, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.*, 1954, **298**, 210.

(2³) H. SACHS et E. BRAND, *J. A. C. S.*, 1955, **75**, 4610.

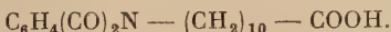
(2⁴) D. B. ISHAI et A. BERGER, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1564 ; 1954, **19**, 62.

SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE DES AMINOACIDES DIMÈRES

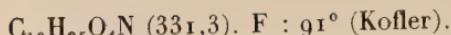


2° Produits de départ. — L'acide amino-II undécanoïque a été fourni par la Société Organico et la préparation de l'acide N-éthyl-amino-II undécanoïque a été décrite antérieurement (3).

A. Acide N-phtaloyl-amino-II undécanoïque (17) :



200 g d'acide amino-II undécanoïque sont chauffés sous pression réduite avec 150 g d'anhydride phtalique jusqu'à fin de dégagement d'eau. La température atteint alors 180°-190°. Le produit réactionnel est recristallisé deux fois dans l'acétate d'éthyle, séché sous vide sur anhydride phosphorique puis à 80° sous 0,1 mm Hg. Rendement : 245 g (74 p. 100).

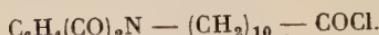


Le produit sublimé sous 0,01 mm Hg est blanc neige et fond à 92°.

Anal. : Cal. p. 100 : C, 68,9 ; H, 7,5 ; N, 4,23. — Tr. : C, 68,94 ; H, 7,61 ; N, 4,28.

Insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions aqueuses de bases fortes. A froid, il est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, le chlorure de méthylène, le benzène, le toluène et peu soluble dans l'éthanol, l'acétate d'éthyle, le dioxane.

B. Chlorure de l'acide N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque :

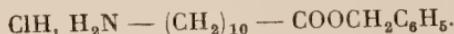


La chloruration se fait à l'abri de l'humidité par addition de 20 g de chlorure de thionyle fraîchement distillé sur huile de lin à 45 g d'acide N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque. On termine en chauffant 1 heure à 60°. L'excès de chlorure de thionyle est chassé sous pression réduite puis on recristallise deux fois dans un mélange éther-éther de pétrole (1 : 1) anhydre à — 75° (alcool + carboglace). Le chlorure recristallisé est séparé de la solution dans un entonnoir clos refroidi extérieurement. Rendement : 45 g (93 p. 100).

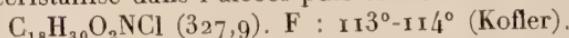


Insoluble dans l'eau, il est décomposé lentement par l'air humide mais peut être conservé sous vide ou en atmosphère sèche. Il est insoluble dans les hydrocarbures et soluble dans l'éther, le dioxane dans lequel la dissolution est endothermique.

C. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide amino-11 undécanoïque (13) :



Un courant de gaz chlorhydrique sec est envoyé dans une suspension de 20 g d'acide amino-11 undécanoïque dans 200 ml d'alcool benzylique jusqu'à saturation. On chauffe 2 heures au bain-marie puis on chasse à 60° sous 0,8 mm Hg l'eau formée et la majeure partie de l'alcool benzylique. Par addition d'éther, le chlorhydrate de l'ester précipite. Le produit séché à 80° sous 0,1 mm Hg est recristallisé dans l'alcool puis séché à nouveau.



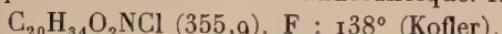
Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,93 ; H, 9,22 ; N, 4,27 ; Cl, 10,82. — Tr. : C, 65,80 ; H, 9,17 ; N, 4,46 ; Cl, 10,89.

Soluble à chaud dans l'eau et l'alcool.

D. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque :



La méthode est la même que celle du chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide amino-II undécanoïque. Rendement : 25 g (80 p. 100).



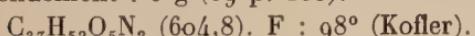
Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,49 ; H, 9,63 ; N, 4,22 ; Cl, 9,96. — Tr. : C, 67,60 ; H, 9,50 ; N, 4,14 ; Cl, 9,70.

Soluble à chaud dans l'eau et l'alcool.

3° Préparation du dimère de l'acide amino-II undécanoïque. — A. Ester benzylique de l'acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



4,7 g du chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide amino-II undécanoïque sont mis en suspension dans 30 ml d'éther anhydre additionnés de 4 ml de triéthylamine anhydre. On laisse une demi-heure sous azote et en agitant, puis on verse goutte à goutte 5 g de chlorure de N-phtaloyl-amino-II undécanoïque dissous dans 8 ml d'éther anhydre en maintenant la température à 0°. Après la fin d'addition, on laisse encore 1 heure sous agitation. Le précipité formé est essoré et redissous dans 2 litres d'alcool chaud puis reprécipité par l'eau. 1 g recristallisé dans 40 ml d'alcool à 95 : aiguilles blanches. Rendement : 6 g (69 p. 100).



Anal. : Cal. p. 100 : C, 73,47 ; H, 8,67 ; N, 4,63. — Tr. : C, 73,59 ; H, 8,65 ; N, 4,78.

B. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



5 g de l'ester benzylique du dimère de l'acide amino-II undécanoïque N-phtaloylé sont dissous dans 35 ml d'alcool absolu additionnés de 0,6 ml d'hydrazine hydratée. Par chauffage à 60° pendant 1 heure, un corps spongieux blanc, qui est le complexe hydrazinique, précipite. Après refroidissement, on ajoute 6 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2 N puis on amène à sec. Le résidu est repris

par l'alcool absolu bouillant, on filtre à chaud et à froid le chlorhydrate cristallisé. Rendement : 2,1 g (50 p. 100).

$C_{29}H_{51}O_3N_2Cl$ (511,2). F : 149° (Kofler). Littérature : 144°-146°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,14 ; H, 10,06 ; N, 5,48 ; Cl, 6,94. — Tr. : C, 67,61 ; H, 9,95 ; N, 5,94 ; Cl, 6,67.

C. Acide (N-amino-11 undécanoïl)-amino-11 undécanoïque :



2 g du chlorhydrate de l'ester benzylique du dimère de l'acide amino-11 undécanoïque sont dissous dans 15 ml d'acide acétique pur cristallisant qu'on sature en gaz bromhydrique sec et que l'on chauffe à 60° pendant 1 heure en maintenant le courant de gaz bromhydrique. Par addition d'éther, le chlorhydrate précipite. On laisse une nuit au réfrigérateur, puis on essore, sèche sous vide sur anhydride phosphorique.

La déchlorhydratation se fait en phase hétérogène, le chlorhydrate et l'aminoacide étant tous les deux insolubles dans l'eau. On ajoute un excès de triéthylamine, on chauffe et laisse reposer 24 heures avant d'essorer et de sécher sous vide sur anhydride phosphorique. Il est recristallisable dans un mélange alcool-acide acétique (300 : 1).

$C_{22}H_{44}N_2O_3$ (384,58). F : 188°-189° (Kofler). F : 185°5-186°5 (Microscope). Littérature : F : 176°-177°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,7 ; H, 11,53 ; N, 7,28. — Tr. : C, 67,59 ; H, 11,39 ; N, 7,44.

La masse moléculaire du dimère peut être déterminée par dosage de l'un ou l'autre des deux groupements terminaux.

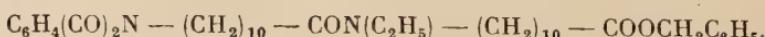
Si v ml est le volume de la solution acide ou basique de titre t en N nécessaire pour neutraliser m g de dimère, la masse moléculaire M est donnée par :

$$M = \frac{1000m}{vt}.$$

Dosage conductimétrique dans le mélange phénol-alcool (75-25) par l'acide chlorhydrique.

$$\begin{array}{llll} m = 0,0518 & t = 0,1 & v = 1,35 & M = 381,5 \\ m = 0,0464 & t = 0,1 & v = 1,205 & M = 385 \end{array}$$

4° Préparation du dimère N-éthylé. — A. Ester benzylique de l'acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoïl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



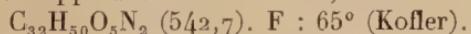
5 g du chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11

undécanoïque sont dissous dans l'eau tiède additionnée de 2 ml de triéthylamine. L'aminoester est extrait à l'éther et la solution éthérrée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. A cette solution additionnée de 2 ml de triéthylamine et maintenue à 0° est ajoutée goutte à goutte une solution de 5 g de chlorure de N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque dans 15 ml d'éther anhydre. Après filtration du précipité de chlorhydrate de triéthylamine, la solution éthérrée est lavée d'abord avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10 p. 100, lavée à l'eau, lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N puis lavée à l'eau. La solution éthérrée est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre puis amenée à sec à 60° sous pression réduite. Le résidu est une huile jaune qu'on utilise ainsi pour la débenzylation.

B. Acide (N-phtaloyl-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



L'huile précédemment obtenue, dissoute dans 25 ml d'acide acétique pur cristallisables, est saturée de gaz bromhydrique puis chauffée à 60° pendant 1 heure en maintenant le courant de gaz bromhydrique. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et extrait le dimère N-phtaloylé à l'éther. La solution éthérrée lavée 4 fois à l'eau est amenée à sec. Le produit essoré est séché sous vide sur anhydride phosphorique puis sous 0,1 mm Hg à 40°. Le produit est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Rendement : 4,4 g (57 p. 100 par rapport aux monomères).



Même caractère de solubilité que l'acide N-phtaloyl-amino-11 undécanoïque.

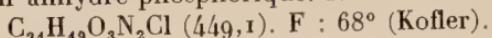
Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,81 ; H, 9,28. — Tr. : C, 70,85 ; H, 9,37.

C. Chlorhydrate de l'acide (N-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :

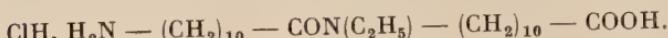


4,2 g du dimère N-phtaloylé dissous dans 35 ml d'alcool absolu additionnés de 0,85 ml d'hydrazine hydratée sont chauffés à 60° pendant 1 heure. Au bout de 1/4 heure le complexe hydrazinique commence à précipiter sous forme d'un corps spongieux blanc qui a souvent l'aspect de languettes. Après refroidissement, le mélange réactionnel additionné de 9 ml d'acide chlorhydrique 2 N est abandonné plusieurs heures. Le phtalhydrazide insoluble est filtré et la solution alcoolique amenée à sec. Le résidu est repris par l'acide

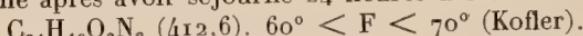
acétique anhydre, la solution filtrée et le chlorhydrate du dimère reprécipité par addition d'éther. Le produit essoré est séché sous vide sur anhydre phosphorique. Rendement : 2 g (72 p. 100).



D. Acide (*N*-amino-11 undécanoïl), (*N*-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



La solution aqueuse du chlorhydrate de dimère est neutralisée par un léger excès de triéthylamine. Le précipité visqueux formé floue après avoir séjourné 24 heures à 0°.



Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,85 ; H, 11,72 ; N, 6,79. — Tr. : C, 68,23 ; H, 11,51 ; N, 6,80.

Dosages en milieu alcoolique :

— potentiométrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (fig. 1) :

$$m = 0,043 \quad t = 0,1 \quad \varphi = 1,06 \quad M = 405,6;$$

— potentiométrie par une solution alcoolique de soude sous courant d'azote (fig. 2) :

$$m = 0,0449 \quad t = 0,1 \quad \varphi = 1,10 \quad M = 408,1.$$

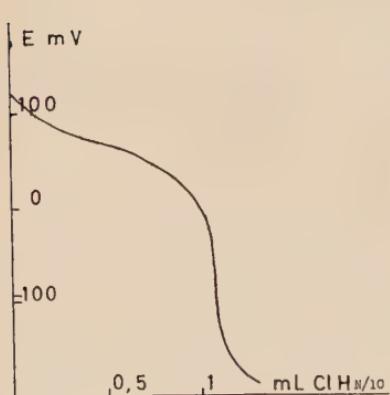


Fig. 1.

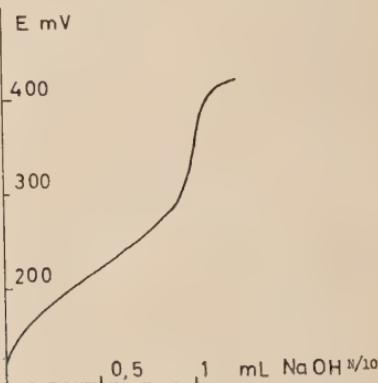


Fig. 2.

4° Discussion. — La dimérisation par application directe de la méthode de J. C. Sheehan et V. S. Frank (20) donne un mélange de monomère et de dimère N-phtaloylés. Aussi pour séparer le mono-

mère du dimère avons-nous bloqué la fonction carboxyle de l'amino-acide N-éthylé, par un reste benzyle. Il est alors facile d'éliminer le monomère par extraction de la solution éthérrée à l'aide d'une solution aqueuse diluée de carbonate de potassium. Étant donné la réaction secondaire possible d'ouverture du cycle phtaloyle en milieu aqueux alcalin, nous avons utilisé le reste carbobenzoxyde comme groupement protecteur de la fonction amine. Toutefois le chlorure de l'acide N-carbobenzoxy-amino-II undécanoïque cristallisant mal est très difficile à isoler, tout comme celui de l'acide ϵ -aminocaproïque (11). Nous avons alors utilisé la méthode à l'anhydride mixte.

III. — Méthode à l'anhydride mixte.

1^o Principe. — Cette méthode a été largement employée pour la synthèse des oligoamides (12) (13) (14) (16). L'aminoacide acylant protégé par un reste carbobenzoxyde (25) (26) et dissous dans un solvant inerte et anhydre tel que la diméthylformamide est activé par réaction avec le chloroformiate d'éthyle (I) en présence de triéthylamine. Il se forme l'anhydride mixte de l'ester éthylique de l'acide formique et du N-carbobenzoxy-aminoacide (II).

Cette méthode à l'anhydride alcoylcarbonique, mise au point par R. A. Boissonnas (28), présente sur les autres méthodes aux anhydrides mixtes les avantages suivants : avec ces derniers, il faut ajouter une base pour capter l'acide libéré et il est nécessaire d'opérer en milieu tampon car ces anhydrides sont instables en présence de bases aussi bien en milieu organique qu'en milieu aqueux. Par contre, les acides alcoylcarboniques sont trop faibles pour former des sels stables avec la fonction amine et ils se décomposent spontanément (voir le schéma). Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter une base et de travailler en milieu tampon.

La détermination de la température est fondamentale pour la formation de l'anhydride. D. Hildebrand (27) donne comme intervalle de températures propices — 5° à 0°. Une élévation de température se traduit par un dégagement de gaz, indice de la décomposition de l'anhydride mixte.

Les groupements protecteurs, carbobenzoxyde et ester benzylque de l'aminoacide dimère sont enlevés simultanément par action du gaz bromhydrique sec à 80° en milieu anhydre (24).

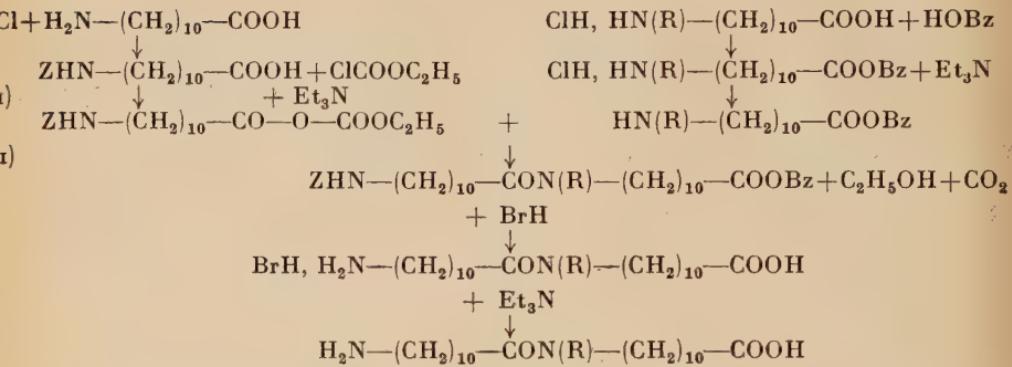
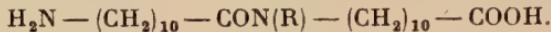
(25) M. BERGMANN et L. ZERVAS, *Ber.*, 1932, **65**, 1192.

(26) H. E. CARTER, R. C. FRANK et H. W. JOHNSTON, *Org. Synth.*, 1943, **23**, 13.

(27) D. HILDEBRAND, *Thèse Heidelberg*, 1957.

(28) R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 874.

SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE DES AMINOACIDES DIMÈRES



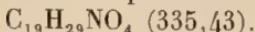
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO} \quad \text{Bz} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$.

2° Produits de départ. — A. Le chlorure de carbobenzoxyde ou chloroformiate de benzyle provient de la Société Suchardt (Allemagne) et le chloroformiate d'éthyle de la Société Eastman-Kodak (U. S. A.).

B. Acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque ⁽⁸⁾ ⁽¹³⁾ :

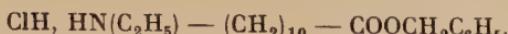


20,16 g d'acide amino-11 undécanoïque sont dissous dans 400 ml d'une solution de potasse 2 N. La solution est refroidie à 0° à l'aide d'un mélange glace-sel. 46 g d'une solution de toluène à 50 p. 100 de chlorure de carbobenzoxyde sont ajoutés goutte à goutte sous forte agitation. L'addition dure 25 minutes. On agite encore 2 heures à température ambiante puis abandonne une nuit le précipité formé. Après acidification par 500 ml d'une solution d'acide chlorhydrique environ normale, le mélange réactionnel, chauffé à 50° afin de dissoudre l'acide amino-11 undécanoïque n'ayant pas réagi, est filtré à chaud. Le précipité est redissous dans 200 ml d'acide acétique tiède puis reprécipité par de l'eau. Le précipité essoré et lavé à l'eau est séché sous vide sur anhydride phosphorique. L'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque est recristallisé dans 100 ml de toluène. Le produit séché à 80° sous 0,1 mm Hg fond à 95° (Kofler).



Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,03 ; H, 8,70 ; N, 4,12. — Tr. : C, 67,84 ; H, 8,61 ; N, 4,20.

C. Chlorhydrate de l'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque :



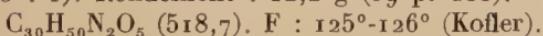
La préparation est décrite dans II, 2°.

3° Préparation du dimère de l'acide amino-II undécanoïque. —

A. Acide (N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque (13) :



13,4 g (40 mM) d'acide N-carbobenzoxy-amino-II undécanoïque sont dissous dans 180 ml de diméthylformamide anhydre. On ajoute 5,6 ml (40 mM) de triéthylamine et refroidit à — 5° à l'aide d'un mélange glace-sel. On verse lentement goutte à goutte sous agitation 5 ml (40 mM) de chloroformate d'éthyle. Le chlorhydrate de triéthylamine précipite. 5 minutes après la fin d'addition du chloroformate d'éthyle et en maintenant constamment la température à — 5°, on ajoute goutte à goutte 8 g (40 mM) d'acide amino-II undécanoïque dissous dans 56 ml de KOH N à 30°-40°. Lorsque l'addition est finie, on laisse sous agitation pendant 2 heures à température ambiante puis abandonne une nuit. Le précipité est essoré, séché, dissous dans l'acide acétique et reprécipité par l'eau. Une fois séché, il est recristallisé dans 240 ml d'un mélange acétate d'éthyle-alcool (15 : 1). Rendement : 12,2 g (59 p. 100).



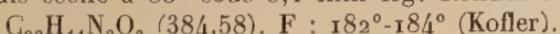
Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,46 ; H, 9,71 ; N, 5,48. — Tr. : C, 69,32 ; H, 9,52 ; N, 5,65.

B. Acide (N-amino-11 undécanoyl)-amino-11 undécanoïque :



Le mode opératoire est celui qui est décrit dans la méthode au chlorure d'acide : II, 3°, C.

Nous avons employé 8 g de Z(NH) — (CH₂)₁₀ — CO₂)₂OH. Le dimère a été recristallisé dans un mélange éthanol-acide acétique (300 : 1) puis séché à 80° sous 0,1 mm Hg. Rendement : 5,5 g (93 p. 100).



Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,7 ; H, 11,53 ; N, 7,28. — Tr. : C, 68,10 ; H, 11,46 N, 7,19.

4° Préparation du dimère N-éthylé de l'acide amino-II undécanoïque. — A. Ester benzylique de l'acide (N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



3,350 g (10 mM) d'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque sont dissous dans 45 ml de diméthylformamide. On ajoute 1,4 ml (10 mM) de triéthylamine et la solution est refroidie à — 5° à l'aide d'un mélange glace-sel. 1,25 ml (10 mM) de chloroformiate d'éthyle sont ajoutés lentement sous agitation. En maintenant constamment la température au-dessous de 0°, une solution éthérée de 3,6 g (10 mM) d'ester benzylique de l'acide N-éthyl-amino-11 undécanoïque sont ajoutés goutte à goutte puis on amène à température ambiante et abandonne la solution une nuit. L'éther est chassé sous vide puis par refroidissement de la solution dans un mélange alcool-carboglace (— 70°), on obtient un précipité qui lavé et séché fond à 95°. Après décarbobenzoxylation et neutralisation, on obtient une substance fondant à 186° identifiable à l'acide amino-11 undécanoïque. Le produit isolé par refroidissement à — 70° est donc l'acide N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoïque qui n'a pas été transformé.

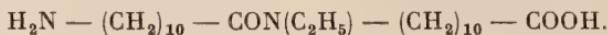
La solution de diméthylformamide est alors additionnée d'eau. Le précipité formé est extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée successivement par une solution de soude N, par de l'eau, par une solution d'acide chlorhydrique N et, à nouveau, par de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, puis chasse l'éther. On obtient une huile incolore.

A'. Ester benzylique de l'acide (N-carbobenzoxy-amino-11 undécanoyl) (N-méthyl) amino-11 undécanoïque :



Même mode opératoire que ci-dessus. La solution éthérée amenée à sec donne un solide blanc fondant au-dessous de 40°.

B. Acide (N-amino-11 undécanoyl), (N-éthyl)-amino-11 undécanoïque :



Le mode opératoire est celui qui est décrit dans la méthode au chlorure d'acide : II, 3°, C. Le précipité isolé est recristallisé dans un mélange eau-alcool (1 : 1). Rendement global : A et B : 13 p. 100 (0,550 g).



Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,85 ; H, 11,73 ; N, 6,79. — Tr. : C, 67,61 ; H, 11,45 ; N, 7,31.

Dosage en milieu alcoolique :

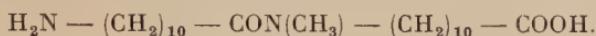
— Conductimétrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique :

$$m = 0,0411 \quad t = 0,1 \quad \nu = 1 \quad M = 411.$$

— Potentiométrie par une solution alcoolique de soude sous courant d'azote :

$$m = 0,0384 \quad t = 0,0946 \quad \nu = 0,985 \quad M = 412.$$

B'. Acide (N-amino-11 undécanoyl), (N-méthyl)-amino-11 undécanoïque :



Même mode opératoire que ci-dessus. Le précipité isolé est reprécipité par l'eau de sa solution alcoolique. Rendement global A' et B' : 36 p. 100 (2,9 g).

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{N}_2$ (398,6). F : 112°-113° (Kofler).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,30 ; H, 11,63 ; N, 7,03. — Tr. : C, 69,45 ; H, 11,50 ; N, 7,45.

Dosage en milieu alcoolique :

— Potentiométrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (fig. 3).

$$m = 0,040 \quad t = 0,1 \quad \nu = 1 \quad M = 400.$$

— Potentiométrie par une solution alcoolique de soude sous courant d'azote (fig. 4).

$$m = 0,041 \quad t = 0,101 \quad \nu = 1,015 \quad M = 400.$$

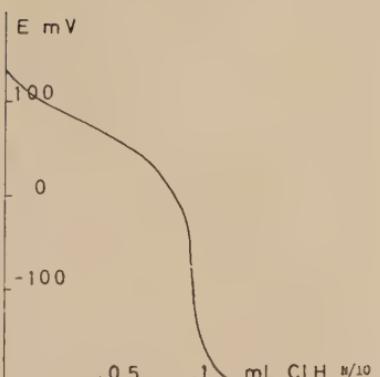


Fig. 3.

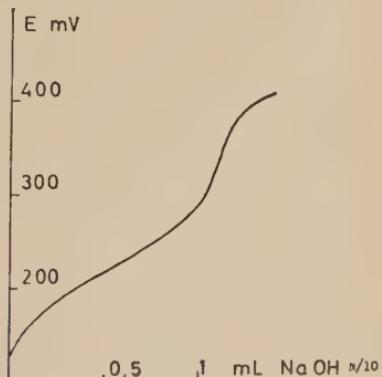
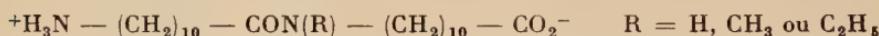


Fig. 4

IV. — Structure des dimères.

Il est maintenant bien établi que les aminoacides aliphatiques existent sous forme ionique (« Zwitterion ») (3) (24) (30) et ceci quel que soit le nombre d'atomes de carbone séparant les fonctions amine et carboxyle (30) (31) (32). Ce caractère ionique se retrouve dans les premiers termes des oligoamides d' ω -aminoacides (13) (27). Nous avons ainsi vérifié après H. Roedel que le dimère de l'acide amino-11 undécanoïque est sous forme ionique et nous avons mis en évidence la structure « Zwitterion » de ses dérivés N-méthylé et N-éthylé à la fonction amide :



La caractérisation des groupements ioniques a été faite sur les aminoacides solides par spectrographie d'absorption dans l'infrarouge et en solution par l'étude des courbes de neutralisation.

I^o Spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge. — Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau équipé d'un prisme de chlorure de sodium, les produits étudiés étant dispersés à l'état pulvérulent dans des pastilles de bromure de potassium. Les spectres des dimères N-éthylés obtenus par chacune des deux méthodes de préparation sont identiques. Pour l'attribution des bandes, nous avons comparé les spectres des monomères, des dimères et de certains de leurs dérivés.

A. Vibrations dues aux méthylènes — CH₂. — Vers :

- 2 900 cm⁻¹ F vibration de valence asymétrique de CH.
- 2 850 cm⁻¹ F vibration de valence symétrique de CH.
- 1 470 cm⁻¹ M vibration de déformation de CH.
- 720 cm⁻¹ vibration du squelette hydrocarboné.

B. Vibrations dues aux fonctions amides :



- | | | |
|---------------------------|---|--|
| 3 300 cm ⁻¹ M | } | vibration de valence du NH lié par interaction |
| 3 080 cm ⁻¹ Ep | | hydrogène dans la forme trans de la fonction |
- $$— \text{CONH} —$$

(29) J. T. EDSELL et M. BLANCHARD, *J. A. C. S.*, 1953, **55**, 2337 ; J. T. EDSELL, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 1 ; 1937, **5**, 508.

(30) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 1105.

(31) H. LENORMANT, *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 327 ; 1952, **49**, 635.

(32) T. GAUMANN et H. M. GUNTHARD, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 53.

Selon O. Cannon (33), l'épaulement à $3\ 080\text{ cm}^{-1}$ serait une harmonique de la bande amide II qui, en général, se trouve à $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ ($2 \times$ amide II).

Ces deux absorptions disparaissent naturellement dans les dimères N-substituées.

$1\ 635\text{ cm}^{-1}$ F : vibration de valence du CO (amide I) ; elle se trouve à $1\ 635\text{ cm}^{-1}$ dans le dimère N-méthylé.

Entre $1\ 545$ et $1\ 565\text{ cm}^{-1}$: large bande moyenne dans le dimère de l'acide amino-II undécanoïque et son dérivé N-éthylé. Également une large bande dans le dimère N-méthylé dont le sommet est à $1\ 530$.

Cette absorption est attribuable à la bande amide II qui, selon S. Mizushima et autres (34), serait due à une couplage pour 60 p. 100 de la vibration de déformation du NH et 40 p. 100 de la vibration de valence du CN.

Nous n'expliquons pas cette bande dans les dimères N-substitués à moins qu'elle soit attribuable à l'ensemble de la fonction amide qu'elle soit secondaire ou tertiaire ?

TABLEAU I

Spectrographie d'absorption dans l'infrarouge des dimères.

Vibrations de	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ (\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{CONR}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$		
		R = H	R = CH_3	R = C_2H_5
Valence	NH_3^+	3 100 M		
Valence	NH		3 300 M	
Valence { asymétrique	CH	2 920 F	2 910 F	2 895 F
symétrique		2 850 F	2 850 F	2 820 F
Zwitterion	NH_3^+	2 130 f	2 140 f	2 120 f
Valence (Amide I)	CO		1 640 F	1 625 F
Déformation { aminoacide I	NH_3^+	1 640 F		1 635 F
aminoacide II		1 505 F		
Déformation	CH	1 470 M	1 470 M	1 465 M
Valence symétrique	COO ⁻	1 395 F	1 395 F	1 395 M
Déformation de squelette	CH_2	724 f	720 f	715 f

F = Forte M = Moyenne f = Faible Ep = Epaulement

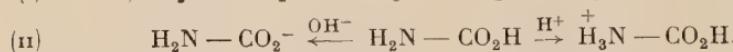
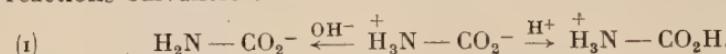
(33) O. CANNON, *Spectrochimica Acta*, 1960, 302.

(34) T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCHI et S. MIZUSHIMA, *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 611.

C. Vibrations dues aux extrémités ionisées.

Toute l'absorption entre 2 800 et 1 800 cm⁻¹ est attribuée à NH₃⁺, en particulier la large bande vers 2 140 cm⁻¹. A 1 390 cm⁻¹ se place la vibration de valence symétrique du COO⁻. Quant à l'épaulement à 1 540 cm⁻¹ dans l'acide amino-11 undécanoïque, que l'on attribue à la vibration de valence asymétrique du COO⁻, nous n'avons pas pu la mettre en évidence dans aucun de nos trois dimères à cause de la large absorption entre 1 545 et 1 565 cm⁻¹. Dans le dimère non substitué, H. Roedel (¹²) le détermine à 1 542 cm⁻¹.

2^o Courbes de neutralisation. — Suivant la forme de l'aminoacide en solution, l'addition d'ions H⁺ ou OH⁻ se traduira par l'une des réactions suivantes :



Bien que les formes finales soient les mêmes, les paliers des courbes de neutralisation sont différents. Dans (I) les tampons sont respectivement NH₃⁺/NH₂ et CO₂⁻/CO₂H tandis que dans (II) les tampons sont inversés.

En effectuant les dosages en milieu éthanol absolu avec le dispositif de mesure suivant : potentiométrie (Radiometer 22), électrode de verre (Radiometer G. 202 B), électrode au calomel, M. Lavallou (³) a montré, en comparant avec des systèmes connus, que les N-dérivés aliphatiques de l'acide amino-11 undécanoïque étaient sous forme ionique. Les valeurs moyennes des paliers sont à 217 mV pour ⁺H₂NR/HNR et 42 mV pour CO₂⁻/CO₂H. Par suite du mauvais fonctionnement de l'électrode de verre en milieu anhydre, le potentiel des paliers n'est connu qu'à 20 mV près. Bien qu'opérant sur des concentrations différentes (0,1 millinormalité dans 50 ml d'alcool absolu), les valeurs des paliers des courbes de neutralisation des dimères N-substitués sur la fonction amide sont du même ordre de grandeur que pour les aminoacides « Zwitterions ».

TABLEAU II

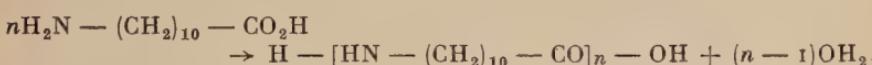
Potentiels des mélanges tampons des dimères.

Neutralisation par	NMe (fig. 3 et 4)	NET (fig. 1 et 2)
OH ⁻	215 mV	225 mV
H ⁺	75 mV	70 mV

Les résultats de la spectrographie d'absorption dans l'infrarouge ainsi que ceux des courbes de neutralisation conduisent à penser que les dimères de l'acide amino-II undécanoïque N-substitués ou non sur la fonction amide présentent surtout la structure ionique à l'état solide ou en solution alcoolique. Cette structure conduit à des clichés de rayons X riches en raies.

V. — Polycondensation des dimères de l'acide amino-II undécanoïque N-méthylé et N-éthylé.

I^o Théorie. — L'étude de la polycondensation en masse de l'acide amino-II undécanoïque a été effectuée par R. Aelion (³⁵). Chauffé dans un courant d'azote au-dessus de son point de fusion, il se polycondense avec élimination d'eau suivant l'équation :



En appelant N_0 le nombre d'extrémités basiques ou acides par unité de volume avant la réaction et N le nombre de ces mêmes extrémités au temps t , le degré d'avancement de la réaction, p , est égal au rapport du nombre d'extrémités ayant réagi au nombre initial d'extrémités :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

et le degré de polycondensation moyen en nombre, $\overline{\text{DP}_n}$, est le rapport du nombre total de motifs (ou nombre initial d'extrémités) au nombre de molécules (ou nombre d'extrémités au temps t) :

$$\overline{\text{DP}_n} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p}.$$

Il s'ensuit que pour obtenir un degré de polycondensation moyen élevé, il est nécessaire que le degré d'avancement de la réaction soit très proche de 1, ce qui nécessite des réactifs très purs et une réaction prolongée.

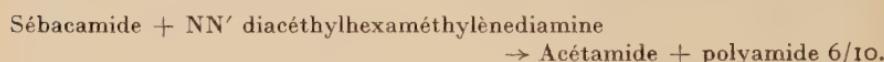
A la réaction de polyamidification se superposent d'autres réac-

(³⁵) R. AELION, *Ann. Chim.*, 1948, 3, 5.

tions secondaires. Déjà, R. Aelion avait observé qu'au bout d'un certain temps les chaînes macromoléculaires cessent de croître : l'auteur avait supposé qu'il y a en compétition avec la réaction de polyamidification une réaction d'hydrolyse des fonctions amides limitant à une valeur définie la longueur moyenne des chaînes.

V. V. Korshak et T. M. Frunze⁽³⁶⁾ (³⁷) ainsi que C. W. Ayers⁽³⁸⁾ ont montré qu'on n'obtient pas des copolyamides séquencés mais des copolyamides statistiques lorsqu'on chauffait au-dessus du point de fusion un mélange de deux ou trois oligomères de types différents.

L. F. Beste et R. C. Houtz⁽³⁹⁾ ont étudié cette réaction de transamidification en préparant un polyamide 6/10 par action de sébacamide sur la diacéthylhexaméthylène-diamine :



La transamidification commence à 180°. Il ne s'agit pas d'un phénomène négligeable en première approximation puisqu'après 1/2 heure de polycondensation à 283° de Nylon 6/6, 42 p. 100, des fonctions amides ont participé à cette réaction. Toutefois, la transformation des amides substituées est beaucoup plus lente : par exemple, la vitesse est divisée par 60 lorsque la diacéthylhexaméthylène-diamine porte sur les deux atomes d'azote un radical isobutyle supplémentaire.

Plusieurs auteurs⁽⁴⁰⁾ (⁴¹) ont démontré qu'à cette réaction de transamidification devaient se superposer des réactions de branchement et de pontage.

Au cours de la polycondensation en masse, la liaison amide des dimères résultant de la condensation de l'acide amino-11 undécanoïque et des dérivés N-substitués risque donc d'être détruite si la température est trop élevée. Nous avons donc choisi la température de 183° (phénol bouillant) pour réaliser leur polycondensation parce que la réaction de transamidification doit être alors, selon

⁽³⁶⁾ V. V. KORSHAK et T. M. FRUNZE, *Doklady Akad. Nauk (S.S.S.R.)*, 1954, 97, 675.

⁽³⁷⁾ V. V. KORSHAK et T. M. FRUNZE, *Izvest. Akad. Nauk (S.S.S.R.), Otdel. Khim. Nauk*, 1955, 563.

⁽³⁸⁾ C. W. AYERS, *J. Appl. Chim. (London)*, 1954, 4, 444.

⁽³⁹⁾ L. F. BESTE et R. C. HOUTZ, *J. Polymer Sci.*, 1952, 8, 395.

⁽⁴⁰⁾ C. LAMBLING, *Thèse Paris*, 1958.

⁽⁴¹⁾ S. R. RAFIKOV, *Symp. Int. Chim. Macromoléculaire*, Wiesbaden, octobre 1959.

Beste et Houtz, encore très réduite, alors que la vitesse de polycondensation est déjà notable. De plus, si l'on remarque que seuls les réarrangements des amides tertiaires avec les amides secondaires ou les extrémités amines perturbent l'alternance de la substitution des fonctions amides, ceux-ci sont beaucoup moins probables à 183° que les réarrangements entre amides secondaires, à cause de l'encombrement stérique des substituants alcoyles qui réduisent la vitesse de transamidification, ce que nous justifierons *a posteriori*.

2^o Préparation des polyamides alternés. — Afin d'étudier les propriétés physiques et mécaniques des copolyundécanamides alternés, nous avons essayé d'obtenir des masses moléculaires aussi élevées que possible tout en réalisant la réaction à 183°. Pour cela, nous avons opéré sous vide pour éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, le milieu réactionnel devenant vite très visqueux. Les polycondensations ont été effectuées dans une jaquette précédemment décrite (³), thermostatée par reflux de phénol bouillant ; elles ont duré 16 heures.

Dans le tableau ci-après, nous avons rassemblé les valeurs de certaines grandeurs physiques relatives aux copolyundécanamides alternés que nous comparons à celles des copolyundécanamides correspondants, obtenus à partir des mélanges équimoléculaires, au polyundécanamide lui-même et à son dérivé totalement N-éthylé.

La masse moléculaire moyenne en nombre a été déterminée par dosage des groupements terminaux (⁴²), méthode déjà utilisée pour le polyundécanamide (⁴³).

0,5 g de polyamide sont dissous dans 50 ml d'un mélange phénol-alcool (50 p. 100-50 p. 100). Avant titrage, 15 ml d'eau bidistillée sont ajoutés. La neutralisation des extrémités basiques est suivie à l'aide d'un conductimètre Philips G.M. 4249 muni d'une cellule de mesure Philips G.M. 4221. La fonction $1/R = f(\text{ml de ClH N}/10 \text{ versés})$ dans laquelle R est la résistance de la solution, est représentée par deux droites dont l'intersection donne le point équivalent. Soit v ml le volume de la solution acide de titre t en normalité pour un prélèvement de masse m g. La masse macromoléculaire moyenne en nombre est donnée par :

$$M_n = \frac{1\ 000\ m}{vt}.$$

(⁴²) J. E. WALTZ et G. B. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 1957, **7**, 448.

(⁴³) G. CHAMPIER et R. VERGOZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 85.

Les mesures de viscosité sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre à écoulement type Baumé placé dans un bain réglé à $25 \pm 0^{\circ}02$. Nous avons opéré dans le *m*-crésol pour des concentrations comprises entre 0,25 g et 0,50 g/100 ml. Le logarithme de la viscosité réduite est une fonction linéaire de la concentration. Par extrapolation à concentration nulle, on atteint la viscosité intrinsèque $[n_i]$.

TABLEAU III

	<u>Mn</u>	<u>n_i</u>	F°	Solubilité dans EtOH	
				Froid	Chaud
Copolyamide alterné NMe	7 900	0,57	110	i	s
Copolyamide alterné NET	9 500	0,66	46	a.s	s
Copolyamide NMe à 50 p. 100. . . .	7 100	0,48	128	i	s
Copolyamide NET à 50 p. 100. . . .	9 900	0,66	126	p.s	s
Polyundécanamide	8 300	0,50	186	i	i
Poly NET undécanamide	7 000	0,38	— 30, — 20	s	s

i = insoluble p.s = peu soluble a.s = assez soluble s = soluble

La température de fusion a été repérée sur des échantillons de fils étirés d'un diamètre inférieur au 1/10 mm et d'une longueur de l'ordre du millimètre par la méthode de disparition de la biréfringence cristalline du polymère en cours de fusion au microscope polarisant, sauf pour le polyundécanamide N-éthylé mesuré par dilatométrie⁽³⁾. La solubilité dans l'alcool est également donnée.

Du tableau V, il ressort que les masses moléculaires des copolymides alternés sont peu élevées malgré le temps de chauffage et l'emploi du vide. Ceci laisserait penser que les dimères contiennent une impureté monofonctionnelle qui bloque la polycondensation. Les valeurs des points de fusion seront discutées simultanément avec les propriétés mécaniques dans la dernière partie.

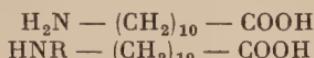
DEUXIÈME PARTIE

CINÉTIQUE DE LA COPOLYCONDENSATION DE L'ACIDE AMINO-II UNDÉCANOIQUE ET DE SES DÉRIVÉS N-MÉTHYLÉ, N-ÉTHYLÉ ET N-n-PROPYLÉ

I. — Théorie.

La théorie de la copolycondensation de deux ω -aminoacides de réactivités différentes, l'un possédant une fonction amine primaire, l'autre une fonction amine secondaire, a été faite dans le cas d'une réaction du deuxième ordre⁽³⁾.

Soient deux ω -aminoacides :



et N_1 et N_2 les nombres de groupements NH_2 et NHR par unité de volume, à l'instant t . En supposant que ceux-ci réagissent indifféremment sur les fonctions carboxyles de l'un ou l'autre monomère, les vitesses de disparition des extrémités de chaque type sont données par les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} -dN_1/dt = k_1 N_1 (N_1 + N_2) \\ -dN_2/dt = k_2 N_2 (N_1 + N_2). \end{array} \right.$$

Tous calculs faits, on aboutit à un système d'équations différentielle de la forme :

$$kdt = \frac{du}{1 + au^m}$$

avec :

$$\begin{aligned} k &= k_1 \quad \text{ou} \quad k_2 & u &= 1/N_1 \quad \text{ou} \quad 1/N_2 \\ m &= 1 - k_2/k_1 & \text{ou} \quad 1 - k_1/k_2 \\ a &= N_{20} N_{10}^{k_1/k_2} & \text{ou} \quad N_{10} N_{20}^{k_2/k_1} \end{aligned}$$

N_{10} et N_{20} étant le nombre de groupements de chaque espèce par unité de volume avant réaction.

Les solutions de ce système ne sont pas calculables sauf pour

$k_1 = k_2$, où l'on retrouve l'expression de R. Inoue (44) et pour $k_1 \gg k_2$ où tout se passe comme si l'une des réactions n'avait pas lieu, le composé 2 jouant le rôle de limiteur de chaîne.

Cependant si le système d'équations différentielles obtenu n'est pas intégrable analytiquement, il peut être résolu numériquement en utilisant une méthode d'approximation. La méthode utilisée ici est celle de Runge-Kutta qui identifie la fonction cherchée, à savoir N_1 ou N_2 , à son développement en série de Taylor, mais en n'utilisant que des opérations de multiplication et d'addition. Ces opérations ont été effectuées sur le calculateur électronique Γ AET.

Trois cas théoriques ont été envisagés :

1° Les extrémités amines disparaissent suivant une réaction du deuxième ordre :

$$\begin{cases} -dN_1/dt = k_1 N_1(N_1 + N_2) \\ -dN_2/dt = k_2 N_2(N_1 + N_2). \end{cases}$$

2° Les extrémités amines disparaissent suivant une réaction du troisième ordre, les extrémités acides catalysant les deux réactions :

$$\begin{cases} -dN_1/dt = k_1 N_1(N_1 + N_2)^2 \\ -dN_2/dt = k_2 N_2(N_1 + N_2)^2. \end{cases}$$

3° Les extrémités amines primaires disparaissent suivant une réaction du deuxième ordre, tandis que les extrémités amines secondaires disparaissent suivant une réaction du troisième ordre :

$$\begin{cases} -dN_1/dt = k_1 N_1(N_1 + N_2) \\ -dN_2/dt = k_2 N_2(N_1 + N_2)^2 \end{cases} \quad (\text{fig. 11 et 12})$$

Il est permis de penser que ce cas représente le mieux la réalité puisque R. Vergoz (45) a établi que l'acide amino-11 undécanoïque se polycondensait en suivant l'ordre 2 alors que pour les N-dérivés de ce même aminoacide M. Lavalou (3) a montré que la réaction était d'ordre 3.

Pour la résolution numérique, les valeurs suivantes ont été attribuées : $N_{10} + N_{20} = 1$. Le rapport des constantes de vitesse estimé graphiquement pour l'acide amino-11 undécanoïque et son dérivé N-méthylé est $k_1/k_2 = 4$ et pour les dérivés N-éthylé et N-n-propylé $k_1/k_2 = 10$. Quel que soit le N-dérivé, k_2 est égal à 1. Ainsi pour que les courbes théoriques et les courbes expérimentales des homopolyamides coïncident, il faut effectuer une dilatation normale de base $\overline{DP_n} = 1$ qui est alors appliquée au réseau des courbes théoriques.

(44) R. INOUE, *Rep. Osaka Industr. Research Inst.*, 1953, 301, 1.

(45) R. VERGOZ, *Ann. Chim.*, 1953, 8, 101.

II. — Méthode expérimentale.

1^o Principe. — Les monomères sont purifiés par sublimation et copolycondensés dans une jaquette précédemment décrite⁽³⁾, thermostatée par reflux de benzoate d'éthyle (212°-213°). Le tube à polycondenser est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayage d'azote successifs ; le courant d'azote est maintenu au bulle à bulle, pendant toute la durée de la réaction.

Le degré de polycondensation moyen en nombre est déterminé par dosage des groupements terminaux⁽⁴²⁾, méthode utilisée pour le polyundécamide⁽⁴³⁾.

0,2 à 1 g de copolyamide sont dissous dans 50 ml d'un mélange phénol-alcool (80 p. 100-20 p. 100). Avant le dosage, 10 à 15 ml d'eau bidistillée sont ajoutés. La neutralisation des extrémités basiques est suivie à l'aide d'un conductimètre Philips G.M. 4249 muni de la cellule de mesure Philips G.M. 4221. La fonction $1/R = f$ (ml de ClHN/10 ajoutés), dans laquelle R est la résistance de la solution, est représentée pratiquement par deux droites (fig. 9) dont l'intersection donne le point équivalent. Soit v ml le volume de la solution acide de titre t , en normalité, pour un prélèvement de masse m g. La masse macromoléculaire moyenne en nombre est :

$$\overline{M_n} = \frac{1000m}{vt} \quad \text{d'où} \quad \overline{DP_n} = \frac{\overline{M_n} - 18}{M - 18}.$$

M étant la masse moléculaire du monomère. Pour les copolyamides, nous avons choisi comme masse moléculaire :

$$\alpha M_{AII} + (1 - \alpha) M_{N\text{-dérivé}},$$

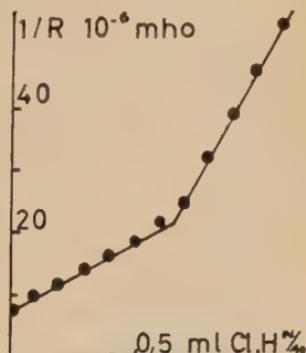
α et $1 - \alpha$ étant les proportions pondérales respectivement de l'acide amino-II undécanoïque et du N-dérivé pour 1 g du mélange.

Fig. 9. — Dosage conductimétrique d'un copoly-undécanamide N-n-propylé à 10 p. 100 dans le mélange phénol-alcool (75 p. 100-25 p. 100).

18 heures de polycondensation à 210°.

$$m = 0,829 \text{ g.}$$

$$\overline{DP_n} = 65.$$



2^o Résultats. — Nous avons copolycondensé l'acide amino-11 undécanoïque avec :

- a) Son dérivé N-méthylé : $\alpha = 0,8 \quad \alpha = 0,7$ (fig. 10)
- b) Son dérivé N-éthylé : $\alpha = 0,9 \quad \alpha = 0,8 \quad \alpha = 0,1$ (fig. 13)
- c) Son dérivé N-n propylé : $\alpha = 0,9 \quad \alpha = 0,8$ (fig. 14)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV et les courbes $\overline{DP_n} = f(t)$ représentées avec celles des homopolyamides.

La précision des mesures dépend d'une part de l'erreur sur le dosage, d'autre part de l'erreur provenant de la non-reproductibilité des conditions opératoires de la polycondensation :

— pour la première, elle est donnée pratiquement par l'erreur sur v , celles sur m et t étant négligeables ; $\frac{\Delta V}{V} \leqslant 3$ p. 100 dans les plus mauvaises conditions ;

— pour la seconde, il semble que ce soit la préparation des tubes à polycondenser dans un même état de propreté qui influe surtout sur le $\overline{DP_n}$. En répétant les mesures sur un même lot de monomères bien homogène, on est amené à admettre 10 p. 100 comme limite supérieure de l'erreur relative sur le $\overline{DP_n}$.

Avec les dérivés N-éthylé et N-n-propylé, il y a pour les mélanges riches en acide amino-11 undécanoïque une croissance rapide du $\overline{DP_n}$ au tout début de la polycondensation suivi d'un fort fléchissement de la courbe qui est ensuite le mieux représentée par une droite. Par contre, pour les mélanges riches en N-dérivé, la courbe est très légèrement au-dessus de celle du polyundécanamide N-substitué et lui est parallèle (fig. 12 et 14).

L'allure de la courbe est un peu différente avec le dérivé N-méthylé, au début de la réaction il y a une nette croissance du $\overline{DP_n}$ qui est relativement moins rapide mais qui est plus longue. Ensuite, il y a également un fléchissement de la courbe mais moins marquée et dont la pente se rapproche de celle du polyundécanamide (fig. 10).

3^o Discussion. — La comparaison des courbes théoriques et des courbes expérimentales montre que le troisième cas interprète le mieux l'ensemble des résultats.

Pour les copolyamides N-méthylés, la similitude est assez complète, on peut donc affirmer que les copolyundécanamides N-méthylés ont une structure plutôt statistique, ce qui est assez naturel étant donné la faible différence de réactivité des deux monomères.

En ce qui concerne les dérivés N-éthylé et N-n-propylé, la copolycondensation se fait en deux étapes. Pendant la première qui correspond à la disparition des extrémités amines primaires, la croissance du $\overline{DP_n}$ est rapide. Pour cette première partie, les courbes

sont identiques bien que dans le cas théorique et pour $\alpha = 0,9$ la croissance soit plus longue. Dans la deuxième étape représentant la disparition des amines secondaires, il faut considérer deux cas : les mélanges riches en acide amino-II undécanoïque et les mélanges pauvres. Pour les premiers, nous avons une droite donc un ordre de réaction en fonction du temps égal à deux et, pour les seconds,

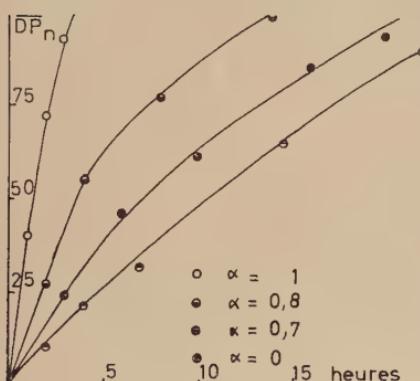


Fig. 10.

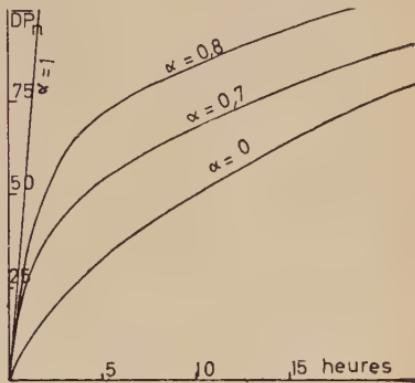


Fig. 11.

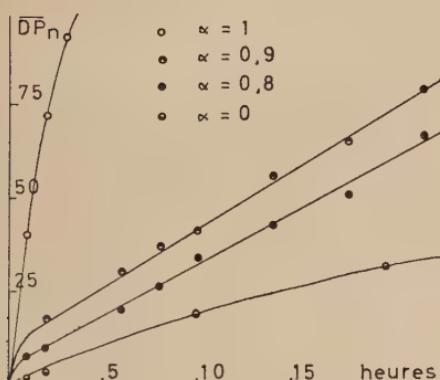


Fig. 12.

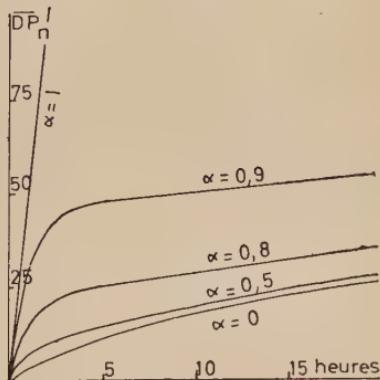


Fig. 13.

Fig. 10. — Copolycondensation à 210° des acides amino-II et N-méthyl amino-II undécanoïques.

Fig. 11. — Copolycondensation à 210°. 3^e cas théorique : $K_1/K_2 = 4$.

Fig. 12. — Copolycondensation à 210° des acides amino-II et N-éthyl amino-II undécanoïques.

Fig. 13. — Copolycondensation à 210°. 3^e cas théorique : $K_1/K_2 = 10$.

une courbe parallèle à celle du polyundécanamide N-dérivé donc un ordre de réaction en fonction du temps égal à trois. Nous remarquons que pour les mélanges riches en acide amino-¹¹ undécanoïque, la pente des droites expérimentales est beaucoup plus forte que celle des courbes théoriques. Cela provient du fait que pendant la disparition des amines secondaires se produit un phénomène de catalyse par lequel nous allons expliquer le passage de l'ordre de la réaction de 3 à 2. Dans les calculs théoriques, il n'est pas possible de tenir compte de la force du catalyseur qui aurait pour effet d'augmenter la pente des courbes.

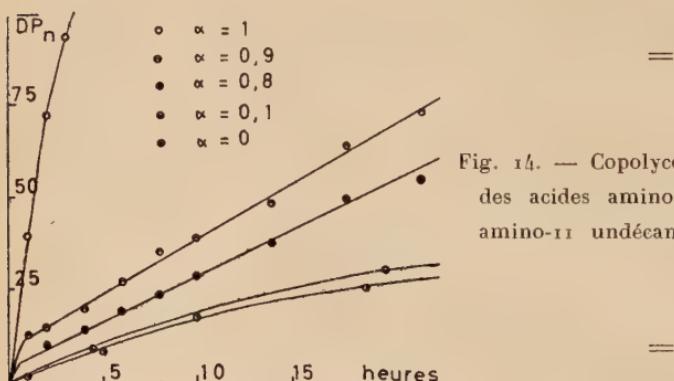


Fig. 14. — Copolycondensation à 210° des acides amino-¹¹ et N-n-propyl-amino-¹¹ undécanoïques.

Ce changement d'ordre de la réaction avec des proportions différentes en monomères peut être interprété ainsi : les ω -aminoacides sont sous forme ionique (³) (³⁰) et RNH_3^+ est un acide plus fort que $\text{RR}'\text{NH}_2^+$. Pour les mélanges pauvres en acide amino-¹¹ undécanoïque les extrémités amines primaires disparaissent pratiquement complètement et l'on observe l'ordre correspondant à la polycondensation des amines secondaires. Pour les mélanges riches en acide amino-¹¹ undécanoïque, bien que les extrémités amines primaires disparaissent très rapidement dès le début, il en reste suffisamment pour catalyser la réaction de polycondensation des extrémités amines secondaires. La concentration en RNH_3^+ entrant dans la constante de vitesse de réaction, l'ordre est d'apparence égal à 2. Ceci est à rapprocher de la copolycondensation de l'acide amino-¹¹ undécanoïque avec l'acide hydroxy-¹¹ undécanoïque (⁴⁶), mais dans ce cas l'ordre paraît être 2 quelles que soient les proportions des monomères. En effet, malgré une croissance initiale du DPn par disparition rapide des extrémités amines, chaque monomère gêne la polycondensation de l'autre à cause de leur mécanisme de réaction

(⁴⁶). B. JASSE, C. R., 1960, 2023.

différent et, de ce fait, la concentration en RNH_3^+ est toujours suffisante quel que soit le pourcentage d'acide amino-II undécanoïque, pour catalyser la polyestérification ramenée à l'ordre 2.

A partir du fait que la copolycondensation des dérivés N-éthylé et N-n-propylé s'effectue en deux étapes, on est conduit à penser que les copolyamides sont constitués de deux parties : des séquences amides secondaires formées au tout début de la réaction et des parties composées d'un mélange d'amides secondaires et d'amides tertiaires pendant la deuxième étape. Nous verrons par la suite comment les propriétés physiques et mécaniques confirmeront cette structure et que celle-ci n'est pas détruite par les réarrangements.

TABLEAU IV

Polycondensation à 212°-213°.

<i>Acides amino-II et N-méthyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,8 :$							
Temps (heures)	.	.	.	2	4	8	14						
DPn	.	.	.	27	55	78	99						
<i>Acides amino-II et N-méthyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,7 :$							
Temps (heures)	.	.	.	2 ½	6	10	16	20					
DPn	.	.	.	24	46,5	61	85,5	94					
<i>Acides amino-II et N-éthyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,9 :$							
Temps (heures)	.	.	.	1	2	4	6	8	10	14	18	22	
DPn	.	.	.	13	15	~	20,5	28	36	39	48	64	73
<i>Acides amino-II et N-éthyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,8 :$							
Temps (heures)	.	.	.	2	4	6	8	10	14	18	22		
DPn	.	.	.	10,5	14,5	20	24	29	38	50	55		
<i>Acides amino-II et N-éthyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,1 :$							
Temps (heures)	.	.	.	4 ½	20								
DPn	.	.	.	10	31								
<i>Acides amino-II et N-n-propyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,9 :$							
Temps (heures)	.	.	.	2	6	8	10	14	18	22			
DPn	.	.	.	18	31	37	41,5	56	65	79			
<i>Acides amino-II et N-n-propyl-amino-II undécanoïques</i>						$\alpha = 0,8 :$							
Temps (heures)	.	.	.	1	2	6	8	10	14	18	22		
DPn	.	.	.	7,5	10	20	26,5	34	43	51	67		

TROISIÈME PARTIE

STRUCTURE DES COPOLYUNDÉCANAMIDES ALTERNÉS ET DES COPOLYUNDÉCANAMIDES N-SUBSTITUÉS A 50 p. 100

I. — Spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau équipé d'un prisme de chlorure de sodium, les préparations étant des films obtenus soit par fusion du polymère, soit à partir de la solution dans le chloroforme.

1^o Vibrations dues aux méthylènes — CH₂ — :

- 2 900 cm⁻¹ F vibration de valence asymétrique de CH.
- 2 840 cm⁻¹ F vibration de valence symétrique de CH.
- 1 465 cm⁻¹ F vibration de déformation de CH.
- 715 cm⁻¹ M vibration du squelette hydrocarboné.

2^o Vibrations dues aux fonctions amides :

- | | | |
|------------------------|---|--|
| 3 290 cm ⁻¹ | F | vibration de valence du NH lié par interaction |
| 3 060 cm ⁻¹ | M | hydrogène dans la forme trans de la fonction — CONH —. |

Selon S. Mizushima, l'absorption à 3 060 cm⁻¹ serait l'harmo-nique 2 × amide II.

- 1 635 cm⁻¹ F vibration de valence du Co (amide I).
- 1 540 cm⁻¹ F 60 p. 100 de vibration de déformation du NH (amide II) ; 40 p. 100 de vibration de valence du CN.
- 1 415 cm⁻¹ M vibration de valence du CO couplée avec la vibra-tion de déformation du CH₂ en α .

D'après S. Mizushima (34) plusieurs bandes entre 1 200 et 1 300 cm⁻¹ seraient attribuables à la fonction amide — CONH —.

Cette étude met simplement en évidence l'existence de la fonction amide.

TABLEAU V

Spectrographie dans l'infrarouge des copolyamides et polyamides alternés.

Vibration de	Copolyamides		Polyamides alternés		Rilsan
	Me	Et	Me	Et	
Valence NH	3 280 F 3 040 M	3 280 F 3 060 M	3 290 M 3 070 f	3 290 M 3 070 f	3 270 F 3 010 f
Valence { asym. } CH	2 900 F 2 830 F	2 900 F 2 840 F	2 910 F 2 840 F	2 920 F 2 845 F	2 880 F 2 810 F
Valence (amide I) CO amide II	1 635 F 1 535 F	1 635 F 1 540 F	1 635 F 1 545 F	1 635 F 1 545 M	1 635 F 1 535 F
Déformation CH	1 465 F 1 410 F	1 465 F 1 415 F	1 465 F 1 415 Ep	1 465 M 1 415 M	1 465 F 1 415 M
Déformation —CH ₂ —CO—	715 M	715 M	715 f	715 f	720 M

F = forte M = moyenne f = faible Ep = épaulement

II. — Propriétés mécaniques.

1^o Introduction. — Pour mettre en évidence l'influence de la structure sur les propriétés mécaniques des polymères que nous avons préparés, nous avons étudié leur résistance à la rupture, leur module de Young par la méthode des petits cycles fixés et leur élasticité par la méthode des grands cycles.

2^o Technique. — **A. Filage.** — Les fils sont obtenus par extrusion du polymère chauffé à 15° au-dessus de son point de fusion, sous pression d'azote, dans une filière précédemment décrite (47) de 0,8 mm de diamètre. Les fils obtenus ont un aspect soyeux,

brillant, ils sont étirables à froid (200 à 400 p. 100), mais le diamètre du fil est assez irrégulier. Le polyundécanamide alterné N-éthylé est à mettre à part ; il n'est pratiquement pas filable et ses propriétés mécaniques ont été déterminées plutôt sur des rubans que sur des fils dont les dimensions et l'état physique sont fortement hétérogènes.

B. Les types d'essais. — Les essais mécaniques ont été effectués sur une micromachine de Chevenard à enregistrement photographique.

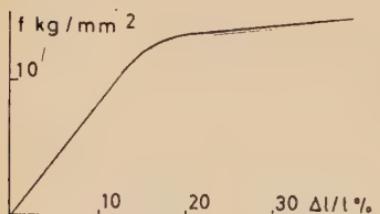


Fig. 21. — Diagramme de traction.
Copolyundécanamide N-méthylé à
50 p. 100.

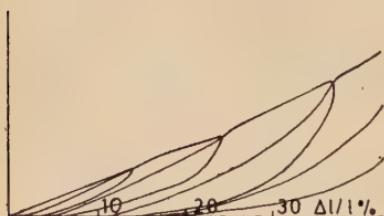


Fig. 20. — Diagramme des grands
cycles. Copolyundécanamide
N-éthylé à 50 p. 100.

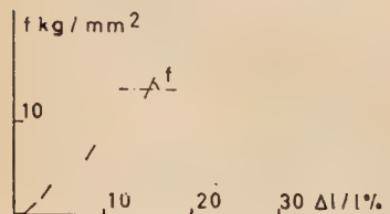


Fig. 21. — Diagramme des petits
cycles fixés. Polyundécanamide
alterné méthylé.

phique (A. D. A. M. E. L.). P. Chevenard, G. Champetier et ses collaborateurs (⁴⁸) l'ont utilisée pour étudier les propriétés mécaniques de fibres textiles, en particulier de polyamides. Cet appareil présente certains inconvénients : opérations à force et allongements simultanément variables et à une vitesse d'étrirement mal définie. La méthode est critiquée par ailleurs (⁴⁹).

(⁴⁸) P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.

(⁴⁹) M. SEKIGUCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1839.

Le principe de l'appareil et son emploi ont déjà été décrits en détail (47) (48). Rappelons que trois types d'essais sont réalisables :
 a) Tracé de la courbe force-allongement jusqu'à la rupture (fig. 19).

b) Diagramme des grands cycles permettant de mettre en évidence le caractère élastique (fig. 20).

c) Diagramme des petits cycles fixés et variation du module de Young avec la charge (fig. 21).

3^e Résultats expérimentaux. — A. Diagrammes de traction. — Les caractéristiques des fils étirés sont données dans le tableau VI. Les allongements sont exprimés en pour-cent de la longueur initiale et les forces sont rapportées au diamètre initial du fil. Celui-ci est mesuré à l'aide d'un oculaire micrométrique : la précision de cette mesure est assez illusoire par suite de l'hétérogénéité des fils ; il est raisonnable de considérer que les mesures sont effectuées à 10 p. 100 près.

TABLEAU VI

Essais de traction	$f \text{ kg/mm}^2$	$\Delta l/l \text{ p. 100}$
Copolyamide alterné { N-méthylé	21	30
Copolyamide (fig. 19)	14	35
Copolyamide alterné { N-éthylé	4	30
Copolyamide	20	105
Polyundécanamide.	50-70	10-12

B. Diagrammes des grands cycles. — Ils permettent de mesurer l'allongement ($\Delta l/l$)_r que conserve sans tension un fil qui a été allongé de $\Delta l/l$. Cet allongement résiduel est plus faible pour le copolyamide éthylé. Il est donc plus élastique que les copolyamides méthylés (fig. 22).

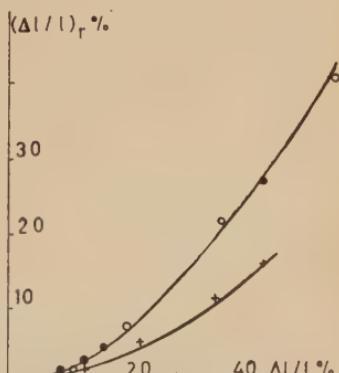


Fig. 22. — Allongement résiduel en fonction de l'allongement subi par le fil.

○ Polyamide alterné méthylé.

+ Copolyamide éthylé.

● Copolyamide méthylé.

C. Diagrammes des petits cycles fixés. — Les résultats montrent que l'accroissement relatif $\Delta f'/f'_0$ du module de Young (f') est proportionnel à la charge (f). La pente de la courbe est d'autant plus grande que le fil est plus élastique (fig. 23).

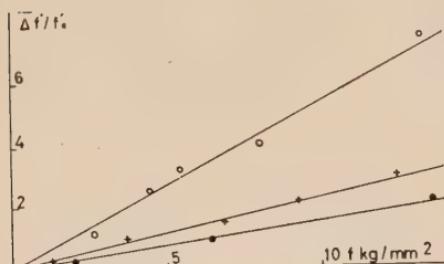


Fig. 23. — Accroissement du modèle d'Young en fonction de la force de traction.

- Copolyamide éthylé.
- + Copolyamide méthylé.
- Polyamide alterné méthylé.

III. — Diffraction des rayons X.

Les clichés ont été réalisés dans une chambre plate à l'aide de la radiation $K\alpha$ du cuivre sur des faisceaux de filaments étirés ($d < 1/10 \text{ mm}$) placés à 30 mm de la plaque. L'étalonnage a été effectué avec les raies du quartz. Les clichés de fibres obtenus (fig. 24 à 27) présentent deux paires de taches méridiennes correspondant à la période de fibre et deux taches équatoriales correspondant à l'espacement transversal des chaînes macromoléculaires orientées parallèlement à l'axe des fibres par étirage. Ces taches correspondent à la distance de $4,18 \text{ \AA}$ (tableau VII) aux erreurs d'expérience près, sauf dans le copolyamide alterné méthylé pour lequel la distance passe à $4,25 \text{ \AA}$.

TABLEAU VII

	$d \text{ \AA}$ méridien	$d \text{ \AA}$ méridien	$d \text{ \AA}$ équateur
Polyundécanamide.	13,30	6,94	4,18 ε amorphe
Copolyamide éthylé	13,90	7,05	4,18 halo amorphe
Copolyamide méthylé.	13,50	7,05	4,196 ε amorphe
Copolyamide alterné méthylé .	13,69	7,05	4,25 bien organisé

IV. — Discussion.

G. Champetier et R. Aelion ont établi (¹) que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'intensité des interactions hydrogène par unité de longueur de la chaîne macromoléculaire. Les copolyundécanamides irrégulièrement N-substitués à 50 p. 100 et le copolyundécanamide alterné N-méthylé vérifient assez bien cette observation. Par contre, le copolyundécanamide alterné N-éthylé a un point de fusion bien inférieur à celui attendu.

1^o Copolyamides N-éthylés. — Le bas point de fusion et le peu de résistance mécanique du copolymère alterné traduisent une faible intensité des interactions hydrogène entre chaînes, ce qui se comprend par suite de l'encombrement stérique des groupements éthyles régulièrement répartis qui écartent les chaînes polyamidiques et diminuent de ce fait la cohésion moléculaire. Au contraire, la forte résistance mécanique du copolyamide obtenu par fusion des monomères en quantités équimoléculaires et son élasticité ne peuvent s'expliquer par une distribution au hasard des groupements substituants qui devrait avoir un effet contraire. Il est probable que ce copolyamide se rapproche plus d'un copolymère à séquences amides secondaires que d'un copolymère purement statistique, ce qui est en accord, comme nous l'avons vu dans la deuxième partie, avec l'allure de la polycondensation et également avec l'aspect du cliché de diffraction de rayons X qui présente un fort halo amorphe superposé aux taches cristallines équatoriales correspondant à un écartement de chaînes identique à celui des chaînes du polyundécanamide non substitué (4,18 Å).

Dans la première phase réactionnelle de la copolycondensation, l'acide amino-II undécanoïque dont la réactivité est dix fois plus grande que celle de son dérivé N-éthylé réagit préférentiellement en donnant des séquences formées principalement sinon exclusivement de polyundécanamide responsables du cliché de rayons X cristallin, du point de fusion élevé et de la grande résistance mécanique. Dans la seconde phase, apparaissent des séquences fortement N-éthylés donnant le halo amorphe et la grande élasticité. Néanmoins, cette élasticité est beaucoup moins marquée que dans le cas des nylons N-substitués (⁵). Le fait est sans doute dû à une rigidité trop forte des séquences amides secondaires, l'agitation thermique et la désorganisation provenant des groupements latéraux n'étant pas suffisantes pour détruire l'arrangement cristallin obtenu après étirage. La substitution à l'azote par les radicaux éthyles rend difficile les réarrangements entre fonctions amides comme cela se produit dans les copolyamides non substitués à l'azote, même pour

une polycondensation de 30 heures à 210° sinon la destruction de telles séquences conduirait à un copolymère statistique qui n'aurait plus les propriétés physiques et mécaniques remarquables du copolyundécanamide N-éthylé.

Aussi le copolyundécanamide obtenu par copolycondensation équimoléculaire de l'acide amino-11 undécanoïque et de son dérivé N-éthylé se présente comme formé de séquences riches en motifs undécanamide donnant des domaines cristallins et de séquences fortement N-substituées irrégulièrement formant des domaines amorphes.

2^o Copolyamides N-méthylés. — La réactivité de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque n'étant que quatre fois plus faible que celle de l'acide amino-11 undécanoïque, la copolycondensation équimoléculaire de ces deux acides doit conduire à une répartition plus statistique des groupements méthyles sur les chaînes macromoléculaires que dans le cas des dérivés N-éthylés. Les propriétés assez voisines des deux copolymères N-méthylés statistiques et alternés peuvent s'expliquer par le faible encombrement du groupement méthyle ($\sim 2 \text{ \AA}$). La charge de rupture plus élevée pour le copolyamide alterné s'accorde bien avec sa plus grande régularité structurale. Son cliché de diffraction de rayons X sur fil étiré est bien net sans halo amorphe. Il est cependant possible que le copolyamide préparé à partir du mélange des monomères présente des séquences enrichies en motifs non substitués, ce qui expliquerait l'écartement de chaîne (4,19 Å) plus faible que dans le copolyamide alterné (4,25 Å) et le point de fusion légèrement plus élevé qui correspond à la fusion des parties les plus cristallines dans la méthode de disparition de la birefringence au microscope polarisant.

CONCLUSION

La copolycondensation en quantités équimoléculaires de l'acide amino-11 undécanoïque donne un copolymère dans lequel les radicaux alcoyles sont distribués plus ou moins régulièrement sur les fonctions amides de la chaîne macromoléculaire. Nous avons comparé les propriétés de ces produits à celles des copolyundécanamides N-alcoylés alternés, c'est-à-dire dont les fonctions amides de la chaîne sont régulièrement N-substituées une fois sur deux. A cette fin, nous avons préparé les copolyamides alternés en polycondensant des acides (N-amino-11 undécanoyl), (N-alcoyl)-amino-11 undécanoïques :



I. Préparation des aminoacides dimères N-substitués sur la fonction amide. — La synthèse préalable du dimère non substitué a permis de mettre au point les méthodes suivantes :

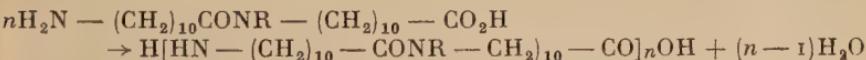
A. Méthode au chlorure d'acide. — Nous avons fait réagir le chlorure de l'acide N-phtaloyl-amino-II undécanoïque sur l'ester benzylique de l'acide N-alcoyl-amino-II undécanoïque. Les groupements protecteurs phtaloyle et benzyle sont ensuite éliminés successivement.

B. Méthode à l'anhydride mixte. — L'action du chloroformiate d'éthyle sur l'acide N-carbobenzoxy-amino-II undécanoïque donne un anhydride mixte que nous avons fait réagir sur l'ester benzylique de l'acide N-alcoyl-amino-II undécanoïque. Les groupements protecteurs carbobenzoxyde et benzyle sont éliminés simultanément par action du gaz bromhydrique à 60° dans l'acide acétique anhydre :

$$R = H \quad F = 184^\circ \quad R = CH_3 \quad F = 110^\circ \quad R = C_2H_5 \quad F = 68^\circ$$

Le caractère ionique de ces dimères est mis en évidence dans l'éthanol absolu par les courbes de neutralisation (CO_2^-/CO_2H à 70 mV et NH_3^+/NH_2 à 215 mV) et à l'état solide par les spectres d'absorption infrarouge (2140 cm^{-1} due à NH_3^+ et 1390 cm^{-1} due à CO_2^-).

II. Polycondensation. — A. La polycondensation des dimères N-alcoyés par chauffage à 183° conduit aux copolyundécanamides N-alcoyés alternés :



A cette température la réaction de transamidification est très réduite.

B. Les polycondensations statistiques des mélanges d'acide amino-II undécanoïque et de son dérivé N-alcoyé pour différentes proportions ont été réalisées à 210°.

L'étude cinétique de la réaction fait apparaître un bon accord de la théorie et de l'expérience quand l'ordre de la réaction en fonction du temps est supposé être 2 pour l'acide amino-II undécanoïque et 3 pour ses dérivés N-méthylé et N-éthylé. Toutefois, dans le cas de la copolycondensation avec 10 et 20 p. 100 d'acide N-éthyl-amino-II undécanoïque qui réagit 10 fois moins vite que l'acide amino-II undécanoïque, la réaction a lieu en deux étapes : d'abord une polycondensation rapide correspondant à la disparition des extrémités amines primaires puis une réaction plus lente correspondant à la disparition des extrémités amines secondaires catalysées

par les groupements NH_3^+ restant, l'ordre de la réaction devenant alors 2.

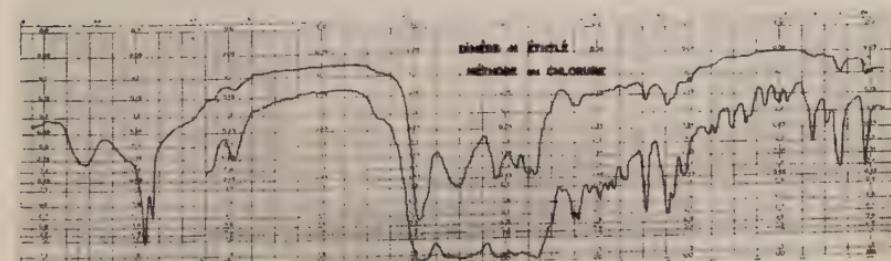
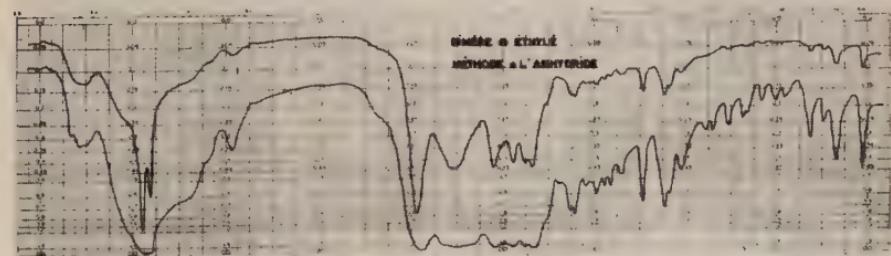
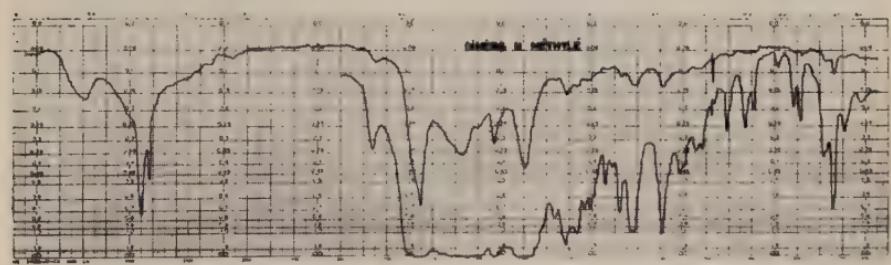
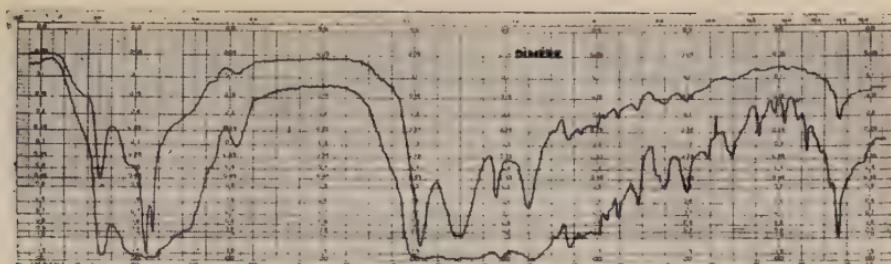
III. Propriétés des copolyundécanamides. — A. **Copolyamides N-éthylés.** — Le bas point de fusion (48°) et la faible charge à la rupture (4 kg/mm^2) du copolyamide alterné traduisent une faible intensité des interactions hydrogène entre chaînes à cause de l'encombrement stérique des groupements éthyles régulièrement répartis.

Par suite de son point de fusion élevé (126°), de sa forte charge à la rupture (20 kg/mm^2), de son élasticité et de l'aspect de son cliché de diffraction de rayons X (taches équatoriales correspondant à un écartement de $4,18 \text{ \AA}$ et fort halo), le copolyamide obtenu par copolycondensation du mélange des monomères se présente comme formé de séquences riches en motifs undécanamide donnant des domaines cristallins et de séquences fortement N-substituées irrégulièrement, formant des domaines amorphes, ce qui est en accord avec l'allure de la polycondensation.

B. **Copolyamides N-méthylés.** — L'acide N-méthyl-amino-11 undécanoïque ne réagissant que 4 fois moins vite que l'acide amino-11 undécanoïque donne un copolyamide dont les substituants sont répartis d'une manière plus statistique que dans le cas du dérivé N-éthylé et dont les propriétés sont voisines du copolyamide alterné par suite du faible encombrement du groupement méthyle. La charge à la rupture plus élevée pour le copolyamide alterné (21 et 14 kg/mm^2) s'accorde bien avec sa plus grande régularité structurale (clichés de diffraction de rayons X net et sans halo). Il est cependant possible que le copolyamide irrégulier présente des séquences enrichies en motifs non substitués, ce qui expliquerait l'écartement de chaîne ($4,19 \text{ \AA}$), plus faible que dans le copolyamide alterné ($4,25 \text{ \AA}$) et le point de fusion légèrement plus élevé (128° et 110°).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris. Pr G. CHAMPETIER*).

PLANCHE I



De haut en bas, fig. 5 à 8.

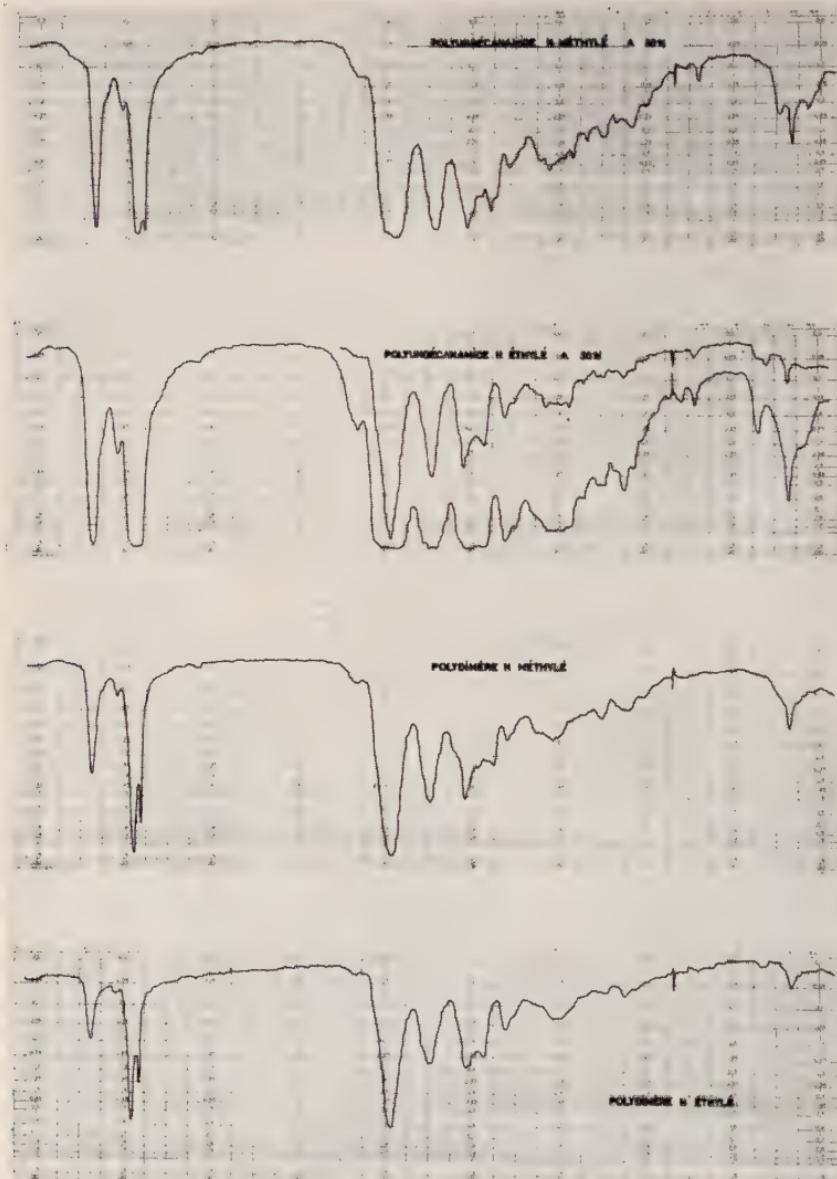
Fig. 5. — Dimère de l'acide amino-11 undécanoïque.

Fig. 6. — Dimère N-méthylé.

Fig. 7. — Dimère N-éthylé. Méthode à l'anhydride.

Fig. 8. — Dimère N-éthylé. Méthode au chlorure.

PLANCHE II



De haut en bas (fig. 15 à 18) :

- Fig. 15. — Polyundécanamide N-méthylé à 50 p. 100.
- Fig. 16. — Polyundécanamide N-éthylé à 50 p. 100.
- Fig. 17. — Polyundécanamide alterné N-méthylé.
- Fig. 18. — Polyundécanamide alterné N-éthylé.

PLANCHE III

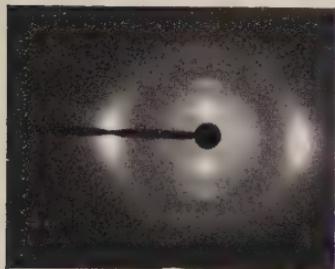


Fig. 24.

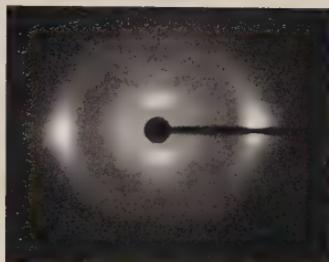


Fig. 25.

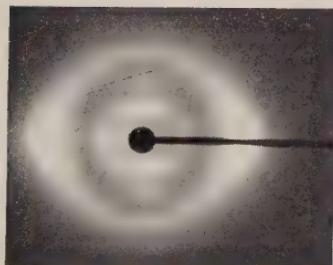


Fig. 26.



Fig. 27.

Fig. 24. — Polyundécanamide industriel.

Fig. 25. — Copolyundécanamide N-méthylé à 50 p. 100.

Fig. 26. — Copolyundécanamide alterné N-méthylé.

Fig. 27. — Copolyundécanamide N-éthylé.

CONGRÈS ET RÉUNIONS

Nous avons été informés des réunions, congrès et entretiens suivants :

- « Réunion européenne de la fédération européenne du génie chimique ». **TOULOUSE, 22-23 septembre 1961.** Secrétariat : 28, rue Saint-Dominique, PARIS-7^e ;
- « 33^e Congrès international de chimie industrielle ». **BORDEAUX, 22-30 septembre 1961.** Secrétariat : Société de chimie industrielle, 28, rue Saint-Dominique, PARIS-7^e ;
- « Réunion annuelle de la Fédération européenne du génie chimique ». **VIENNE, 1-4 octobre 1961.** Secrétariat : Rheingauallee 25, FRANKFURT AM MAIN ;
- « Conférence internationale sur la métallurgie du béryllium ». **LONDRES, 16-18 octobre 1961.** Secrétariat : Nuclear Energy Committee, Institute of Metals, 17 Belgrave Square, LONDON ;
- « Symposium de la Fédération européenne de la corrosion ». **FRANCFORT, 21-22 novembre.** Secrétariat : Rheingauallee 25, FRANKFURT AM MAIN.

NOTES ET INFORMATIONS

**Décret n° 61-1184 du 27 octobre 1961
modifiant le décret n° 48-479 du 19 mars 1948
relatif au diplôme d'ingénieur docteur.**

Le Premier Ministre,

Sur le rapport du Ministre de l'Éducation Nationale,
Vu le décret n° 48-479 du 19 mars 1948 relatif au diplôme d'ingénieur docteur, modifié par le décret n° 59-1461 du 19 mars 1959 ;
Vu l'avis de la section permanente du Conseil de l'Enseignement supérieur,

Décrète :

Art. 1^{er}. — Les articles 3 et 4 du décret n° 48-479 du 19 mars 1948 susvisé sont remplacés par les dispositions suivantes :

« Art. 3. — Sont dispensés des certificats d'études supérieures prévus à l'article précédent :

1^o Les ingénieurs diplômés d'une école française ou d'une école étrangère figurant sur deux listes établies par arrêtés du Ministre de l'Éducation nationale, après avis du Conseil de l'Enseignement supérieur ;

2^o Les candidats justifiant, d'une part, d'un diplôme d'ingénieur figurant sur la liste dressée par la Commission des Titres d'Ingénieur en application de la loi du 10 juillet 1934 ou d'un titre d'ingénieur étranger équivalent, d'autre part, de l'un des titres étrangers admis en équivalence de la licence ès sciences en vue du diplôme d'Etat de docteur ès sciences.

« A titre exceptionnel peuvent également être admis à s'inscrire en vue du diplôme d'ingénieur docteur, par décision du Ministre de l'Éducation nationale, sur proposition de l'Assemblée de la Faculté et après avis du Conseil de l'Enseignement supérieur, les candidats justifiant d'un diplôme d'ingénieur figurant sur la liste dressée par la Commission des Titres d'ingénieur en application de la loi du 10 juillet 1934 ou d'un titre d'ingénieur étranger équivalent, qui ont accompli un stage d'un an dans un laboratoire d'une Faculté des Sciences française et obtenu un certificat d'études supérieures figurant dans l'un des groupes de certificats d'études supérieures prévus par le décret n° 59-744 du 15 juin 1959 relatif au doctorat ès sciences d'Etat.

« Art. 4. — Le diplôme d'ingénieur docteur est délivré après deux années d'études et de recherches dans un laboratoire scientifique, suivies de la soutenance de deux thèses.

« Pour être admis à s'inscrire en deuxième année les candidats doivent avoir obtenu à la fin de la première année ou antérieurement l'un des certificats d'études supérieures figurant dans l'un des groupes de certificats d'études supérieures prévus par le décret n° 59-744 du 15 juin 1959 relatif au doctorat ès sciences d'Etat.

« La dispense de produire ce certificat peut être accordée par décision ministérielle sur proposition de l'Assemblée de la Faculté des Sciences.

« La première thèse doit être une étude originale pouvant aboutir à des résultats nouveaux d'ordre technique ou à des résultats d'ordre scientifique susceptibles d'applications pratiques.

« La deuxième thèse, dont le sujet est choisi par le professeur, doit permettre d'apprécier les connaissances générales du candidat ; elle peut également constituer une étude originale ».

Art. 2. — Le Ministre de l'Éducation nationale est chargé de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République Française.

Fait à Paris, le 27 octobre 1961.

MICHEL DEBRÉ.

Par le Premier Ministre :

Le Ministre de l'Éducation nationale,

LUCIEN PAYE.

Construction de l'usine d'Eurochemic à Mol (Belgique).

Cette usine sera construite pour traiter chimiquement des combustibles irradiés. La capacité prévue est de 350 kg/jour pour les éléments d'uranium naturel ou de 200-250 kg/jour pour des enrichissements allant jusqu'à 5 p. 100.

Le retraitement à un stade ultérieur, de combustibles d'enrichissements plus élevés, a été envisagé.

En vue d'acquérir le maximum d'expérience, l'usine a été conçue de manière à traiter une grande variété de types de combustibles (uranium métal, alliages, oxyde) et de matériaux de gainage (aluminium, magnésium, zirconium, zircaloy, acier inoxydable).

Projet de création d'un Musée National des Sciences et des Techniques à Paris.

La revue *l'Expansion de la Recherche Scientifique* (*) signale l'intention de M. André Malraux d'affecter le Grand Palais à un Musée National des Sciences et des Techniques.

Création à la Faculté de Pharmacie de Paris d'une chaire de chimie appliquée à l'expertise.

Le besoin d'analystes possédant entre autres de solides notions de physico-chimie se fait maintenant sentir dans l'industrie pharmaceutique, aux divers stades de la fabrication et du contrôle.

(*) 14, rue Lord-Byron, Paris, 8^e.

La nouvelle chaire qui vient d'être créée à la Faculté de Pharmacie de Paris répond à cette nécessité. Le 17 avril nous avons assisté à la Leçon inaugurale de M. le Professeur Girard. Les leçons suivantes auront lieu à la Faculté les mardi et jeudi à 18 heures à partir du 28 novembre 1961. M. le Professeur Girard traitera : des apports de la physico-chimie dans le domaine du contrôle des médicaments. Le programme pour l'année 1961-1962 sera le suivant :

A. — Electrochimie (deuxième partie) — Rappel de généralités sur les réactions électrochimiques — Polarographie (*suite*), son intérêt en chimie organique. Potentiométrie-Ampérométrie-Coulométrie.

B. — Aspects chimiques et physico-chimiques de l'électrophorèse — Electrophorèse libre, sur papier, sur gel d'amidon, immuno-électrophorèse — Applications.

Parallèlement au cours et pendant la même période, des séances de Travaux Pratiques d'initiation auront lieu le vendredi après-midi à l'Hôpital Lariboisière dans le service de M. le Professeur Girard.

A. G.

LIVRES REÇUS

à la Réaction

La chimie des isotopes, par A. BRODSKY. Traduit du russe et publié en allemand par J. MUHLENPFORDT. 1 vol., 699 pages, 108 figures, 40 tableaux (*Akademie Verlag, édit.*), BERLIN, 1961.

En s'appuyant sur les travaux les plus récents, l'auteur expose le développement de la chimie des isotopes. Cet ouvrage dans lequel on trouve des renseignements sur la séparation des isotopes et sur l'emploi des atomes marqués dans le domaine de la chimie, de la géochimie et de la biologie, devra retenir l'attention des dirigeants appartenant aux diverses branches de l'industrie ou de l'agriculture.

Spectres d'absorption dans la région visible et ultraviolette, par L. LANG (*Akadémiai kiado, édit.*), BUDAPEST, 1961 (pour l'Allemagne Fédérale, *Kunst und Wissen, STUTTGART*).

Introduction (2^e édition revue et corrigée), 56 pages de texte, 10 figures, 7 tables de conversion. **Volume I** (2^e édition revue et corrigée), 414 pages, 170 courbes d'absorption. Index. Format : 17 × 24. **Volume II**, 408 pages, 179 courbes d'absorption. Index. **Volume III** (*en préparation*).

Sommaire de l'Introduction et du Volume I. — L'introduction traite de la formation du spectre, de l'application du principe de Franck Condon aux molécules polyatomiques, des chromophores simples ou conjugués, etc. L'auteur y a joint sept tables de conversion : longueurs d'ondes en nombres d'ondes et *vice versa*, longueurs d'ondes en unités de Fresnel ou en kcal/mole, etc.

Dans le volume I sont reproduits les spectres de 156 substances organiques en solution et de 13 autres en phase gazeuse. Parmi ces composés il faut citer des complexes du cobalt, des caroténoïdes, des dérivés de substitution de l'acide salicylique, du diphenyle, du phénanthrène, des flavones et des isoflavones, des purines et des alcaloïdes. Une même substance est dans bon nombre de cas étudiée dans plusieurs solvants ou à des pH différents. L'intervalle dans lequel l'absorption a été mesurée s'étend depuis 200 m μ environ jusqu'à 400 ou 600 m μ .

Les spectres, dont la plupart sont inédits, sont établis sur des feuillets mobiles contenus dans un classeur.

LIVRES NOUVEAUX

Mises au point de chimie analytique pure et appliquée et d'analyse bromatologique, publiées sous la direction de J.-A. GAUTHIER. 9^e série. Un volume de 209 pages comportant 47 figures et 34 tableaux, format 16,5 × 25 (*Masson et Cie, édit.*), PARIS, 1961. Prix : 40 NF.

Le nouveau volume de cette collection bien connue et appréciée contient 8 articles que nous résumerons succinctement :

Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse dans l'analyse des médicaments, par L. DOMANGE et Mlle LONGUEVALLE. — Après avoir brièvement rappelé le principe de la chromatographie en phase gazeuse, les auteurs donnent une série de 39 graphiques commentés, réalisés dans leur laboratoire et obtenus avec des essences, puis avec des médicaments contenant de un à quatre constituants volatils.

Les possibilités de la spectrophotométrie infrarouge en analyse fonctionnelle, par J. Guy. — Il peut suffire à l'heure actuelle de posséder quelques milligrammes d'une substance organique nouvelle pour en établir la formule complète. Un tel résultat auquel on n'aurait pu songer il y a seulement 25 ans est rendu possible grâce à des tech-

niques spectrales. L'auteur se propose de convertir certains chimistes à un usage fréquent et rationnel de l'infrarouge.

Tendances actuelles de la microanalyse organique, par R. LÉVY. — La microanalyse, domaine jadis réservé à quelques privilégiés est maintenant à la portée de tous les laboratoires grâce aux progrès réalisés dans la construction du matériel, et aussi dans la conduite des opérations. L'auteur termine en réfutant quelques idées fausses sur la question.

L'oxydation périodique, par P. MALANGEAU. — Cet article est consacré à l'étude du mécanisme d'oxydation des cétones, de l'oxydation périodique au cours des réactions ralenties ou incomplètes, et de l'oxydation périodique avec superoxydation. Il est illustré de nombreux schémas de réactions.

Méthodes de dégradation de l'hétérocycle indolique et leurs applications à l'analyse structurale, par C. MENTZER. — En raison du rôle important que joue le groupe des indoles en chimie clinique, en physiologie végétale, en chimie organique générale, l'auteur examine quelques procédés d'analyse de substances appartenant à ce groupe et traite de l'application des méthodes de dégradation des indoles à l'étude des « Transpositions » en chimie organique.

La spectrographie Raman et infrarouge dans l'étude des fonctions acylénique, allénique, éthylénique conjuguées, par M. MIOCQUE. — Cet article très documenté (26 tableaux et 82 références bibliographiques) met en lumière quelques-unes des possibilités de méthodes qui étendent les limites de l'investigation structurale et permettent de remédier à maintes défaillances des méthodes analytiques ordinaires.

Le problème du traitement des aliments par les radiations ionisantes, par P. NAVELLIER. — Après avoir examiné l'intérêt d'un traitement par radioactivité, sa réalisation et ses effets, l'auteur termine en présentant les arguments que l'on peut invoquer pour ou contre une telle technique.

Progrès récents dans le contrôle des médicaments végétaux par chromatographie et électrophorèse sur papier, par R. PARIS. — L'auteur expose brièvement et conjointement à ses travaux personnels les progrès récents réalisés dans le domaine de la chromatographie et de l'électrophorèse sur papier. Il envisage ensuite les applications à l'étude de constituants d'origine végétale : alcaloïdes, holosides, hétérosides, flavonosides, anthracénosides, saponosides et constituants divers.

A. GODFRIN.

Chimie générale et abrégé de chimie minérale, par P. COLMANT. Un volume relié, présenté sous jaquette, format 17×24 , 565 pages (*Masson et Cie, édit.*), PARIS, 1960. Prix : 45 NF.

Selon la définition même qu'en donne son auteur, cet ouvrage constitue plutôt un manuel de formation que de consultation ; aucune connaissance préalable de la chimie n'est exigée du lecteur. Les calculs mathématiques sont d'un niveau très élémentaire, toutefois le maniement de la table de logarithmes est supposé connu.

Les cinq premiers chapitres sont consacrés à l'exposé de notions sommaires et parfois volontairement approximatives qui, par la suite seront complétées et retouchées : grandes lignes de la théorie atomique classique, poids moléculaires, poids atomiques, etc. Les chapitres VI et VII sont consacrés à la description de l'atome et de la molécule à la lumière des théories actuelles.

Dans les chapitres suivants on trouvera notamment exposé, de façon concise mais claire, ce qui concerne : les phénomènes d'oxydo-réduction, les changements d'états, les solutions, l'entropie, l'enthalpie, la vitesse des réactions, les réactions réversibles, la dissociation ionique, le pH, le potentiel redox, l'électrolyse, la chromatographie, l'analyse polarographique, les solutions colloïdales.

Chaque chapitre se termine par des questions à traiter ou des problèmes à résoudre en utilisant uniquement les notions qui viennent d'être présentées.

Le dernier chapitre de l'ouvrage intitulé : Abrégé de chimie descriptive minérale ne comporte que 32 pages. Malgré de nombreux renvois aux exposés généraux constituant la première partie de l'ouvrage en « vue de lier fortement l'ensemble » on peut regretter la brièveté de ce chapitre.

La jaquette sous laquelle est présenté l'ouvrage rappelle que P. COLMANT s'adresse à ceux qui débutent dans les études universitaires, à ceux qui abordent les études de biochimie, de chimie-physique ou de chimie analytique, ainsi qu'aux enseignants.

A. GODFRIN.

Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale.

Quatrième édition par G. CHARLOT. Un volume relié, format 17×24 , 1 024 pages comportant de nombreux graphiques (*Masson et Cie, édit.*), PARIS, 1961. Prix broché : 100 NF ; cart. t. : 110 NF.

Dans une première partie, soit environ les 3/5 de l'ouvrage, G. CHARLOT après avoir consacré quelques chapitres à l'étude des réactions chimiques en solution, puis des réactions électrochimiques, examine successive-

ment les nombreuses méthodes dont dispose actuellement l'analyste : spectrophotométrie, radiométrie, ampérométrie, potentiométrie, conductimétrie, coulométrie, sans négliger pour autant des méthodes plus anciennes.

La seconde partie est réservée à la description de méthodes de dosage de 65 éléments et des terres rares.

Chacun des chapitres de ce volume se termine par l'indication d'ouvrages généraux ou de périodiques de publication récente. Le tout est complété par un index alphabétique très détaillé.

Le lecteur trouvera dans cet ouvrage, non pas une compilation indigeste, mais le résultat d'expériences d'un laboratoire « où sont essayées et sélectionnées de nombreuses méthodes nouvelles parmi celles qui sont publiées ».

Un chapitre de 35 pages réservé à la préparation des solutions titrées, et de très nombreux modes opératoires font de cet ouvrage un bon instrument de travail pour l'analyste.

A. GODFRIN.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU PHOSPHATE TRICALCIQUE HYDRATÉ ET DE L'HYDROXYLAPATITE (*)

Par L. WINAND

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, une importante série de travaux ont été consacrés à l'étude de la nature et de la structure du phosphate tricalcique hydraté obtenu soit par double décomposition à partir d'un phosphate et d'un chlorure solubles, soit par neutralisation de l'acide phosphorique par une solution de chaux.

Toutes ces recherches ont été effectuées dans le but de départager deux conceptions relatives au phosphate de calcium stoechiométriquement neutre.

D'après la première, défendue dans de nombreux articles⁽¹⁾ à⁽⁹⁾, le phosphate tricalcique hydraté (TCPH) n'est pas une entité chimique mais de l'hydroxylapatite ayant adsorbé en surface des ions phosphoriques acides. Cette adsorption aurait pour effet de faire passer le rapport pondéral Ca/P de la valeur de 2,15, valeur obtenue pour l'hydroxylapatite pure, à 1,94, correspondant au TCPH.

Cette opinion concernant la nature du TCPH repose sur la cons-

(*) Ce travail a pu être réalisé grâce à des subsides fournis par l'European Office of the Air Research and Development Command (U. S. AF), contrats nos AF 61(514)-1175 et AF 61(052)-268.

(¹) H. DANNEEL et K. FRÖHLICH, *Z. Elekt.*, 1930, **36**, 302.

(²) R. KLEMENT et G. TRÖMEL, *Z. Physiol. Chem.*, 1932, **213**, 263.

(³) G. TRÖMEL et H. MÖLLER, *Z. anorg. Chem.*, 1932, **206**, 227.

(⁴) A. SCHLEEDE, W. SCHMIDT et A. KINDT, *Z. Elekt.*, 1932, **38**, 633.

(⁵) H. HODGE, M. LEFEVRE et W. BALE, *Ind. and Eng. Chem.*, 1938, **40**, 156.

(⁶) H. BASSET, *Journ. Chem. Soc. (London)*, 1917, **411**, 620.

(⁷) S. B. HENDRICKS et W. L. HILL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1950, **36**, 731.

(⁸) E. HAYEK, F. MULLNER et K. KOLLER, *Monatsheft f. Chemie*, 1951, **82**, 959.

(⁹) A. S. POSNER et S. STEPHENSON, *J. Dental Research*, 1952, **31**, 371.

tatation que son radiogramme est qualitativement le même que celui de l'hydroxylapatite synthétique, mise à part la finesse des raies qui est plus grande dans le cas de cette dernière. De plus, elle cadre très bien avec le fait que le TCPH, produit dont les cristaux sont très petits, offre une surface énorme et qu'il est relativement instable dans l'eau ; elle s'accorde aussi avec l'existence d'une série de phosphates de calcium ayant pratiquement le même radiogramme que celui de l'hydroxylapatite mais dont le rapport pondéral Ca/P peut, non seulement prendre toutes les valeurs comprises entre 2,15 et 1,94, mais même descendre au-dessous de ce dernier chiffre.

En général, les auteurs ne précisent pas la nature des ions phosphoriques adsorbés mais certains considèrent qu'il s'agirait d'acide phosphorique⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

Signalons toutefois qu'une expérience relativement récente de Weikel et Neuman⁽¹⁰⁾ est inconciliable avec une telle hypothèse. Ces auteurs trouvent, en effet, par la technique des échanges isotopiques, que l'hydroxylapatite précipitée présente en surface 4,5 p. 100 de ses ions Ca^{++} et 5,47 p. 100 de ses ions PO_4^- tandis que, pour le TCPH, ces valeurs sont respectivement 4,4 p. 100 et 6,4 p. 100. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas, dans le TCPH, de l'acide phosphorique adsorbé.

En fait, il est plus logique d'admettre avec Bjerrum⁽¹¹⁾ que ce sont des « molécules » de CaHPO_4 qui pourraient, éventuellement, constituer la matière adsorbée et deux arguments viennent à l'appui de cette proposition :

— le phosphate bicalcique est très peu soluble dans l'eau, à l'encontre de l'acide phosphorique ;

— si des molécules de H_3PO_4 se déposaient à la surface de l'hydroxylapatite, celle-ci serait attaquée, déjà à la température ordinaire, par l'acide pour donner du phosphate bicalcique⁽¹²⁾.

Toutefois, l'hypothèse de l'adsorption de « molécules » de CaHPO_4 nous semble également difficilement défendable car, pour justifier un abaissement du rapport Ca/P de 2,15 à 1,94, il faudrait admettre que les CaHPO_4 adsorbés constituent 23,9 p. 100 du poids total du précipité. Chaque groupe HPO_4^- pouvant être considéré comme étant une sphère dont le rayon mesure 2,96 Å, on peut calculer que chacun d'entre eux occuperait une surface de 27,53 Å². Il faudrait donc admettre que, pour pouvoir capter une couche monomoléculaire de HPO_4^- , l'hydroxylapatite devrait offrir, par gramme, une surface de 344 m². Or, les résultats des mesures

⁽¹⁰⁾ J. H. WEIKEL et W. F. NEUMAN, U. S. Atomic Energ. Rep. U. R. 228, 1952.

⁽¹¹⁾ N. BJERRUM, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 1958, **31**, n° 7, 52.

⁽¹²⁾ M. FREY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1950, 1064.

de surface (¹³) (¹⁴) (méthode de la largeur des raies des radiogrammes ou mesure d'adsorption de N₂) ne donnent jamais de chiffres dépassant 100 à 130 m²/g ; d'autre part, et ceci est très important, le TCPH préparé à la bombe hydrothermique offre une surface beaucoup plus petite encore (⁹), tout en conservant la même composition chimique.

La deuxième théorie est défendue principalement par Dallemande, Brasseur, Posner et leurs collaborateurs (¹⁵) à (¹⁸).

Ces auteurs considèrent que le TCPH est bien une individualité chimique ; toutefois, l'unanimité est loin d'être réalisée sur sa formule représentative.

Une formule qui montre bien l'analogie de structure avec celle de l'hydroxylapatite est celle de Dallemande et Brasseur (¹⁵) : Ca₉(H⁺)₂(PO₄)₆(OH⁻)₂. Ces auteurs postulent que le déficit d'un ion Ca⁺⁺ dans la maille apatique serait comblé par la présence de deux ions H⁺ ; les deux molécules d'eau se trouveraient donc sous forme dissociée. Une supposition d'un tel type n'est pas nouvelle puisque Bragg (¹⁹) a dû admettre la présence d'une molécule d'eau dissociée dans l'apophyllite, afin que les valeurs des indices de coordination des cations puissent être respectées. L'argument que nous avancerons toutefois contre cette façon de voir est le suivant : deux ions H⁺ ne peuvent remplacer purement et simplement un ion Ca⁺⁺, car l'indice de coordination de l'ion H⁺ dans un cristal n'est jamais supérieur à 2, alors que dans l'hydroxylapatite, celui des ions Ca⁺⁺ est 9 et 7.

Cette formule a d'ailleurs été perfectionnée et a donné naissance à ce qu'il est convenu d'appeler la théorie lacunaire (¹⁸). Cette théorie défend la même formule, mais elle rattache les deux ions H⁺ à des groupes PO₄³⁻, ce qui la fait échapper à notre objection précédente. Il en résulterait une lacune dans la maille du TCPH où 9 ions Ca⁺⁺ occupereraient statistiquement 10 positions. Cette conception lacunaire n'est pas nouvelle non plus ; on connaît des substances qui présentent de tels défauts, comme par exemple le Fe₂O₃ γ et l'analcime.

Notons qu'en 1958, Brasseur (²⁰) a émis l'hypothèse que le TCPH

(¹³) M. L. WATSON et R. A. ROBINSON, *Am. J. Anat.*, 1953, **93**, 25.

(¹⁴) A. GEE et V. DEITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2961.

(¹⁵) M. J. DALLEMAGNE et H. BRASSEUR, *Bull. Soc. Roy. Sci. Lg.*, 1942, **41**, 451 et 488.

(¹⁶) H. BRASSEUR, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1953, **62**, 383.

(¹⁷) M. J. DALLEMAGNE et C. FABRY, *Acta Chir. Belg.* et *Acta Orthopæd. Belg.*, 1956, suppl. n° 1, 75.

(¹⁸) A. S. POSNER et A. PERLOFF, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1957, **58**, 279.

(¹⁹) W. BRAGG, *Atomic Structure of Minerals*, Ithaca, 1937.

(²⁰) H. BRASSEUR, *Bull. Acad. Roy. Belge*, 1958, **44**, 507.

serait constitué par une solution solide de phosphate octocalcique et d'hydroxylapatite, soit $2 \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 + \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Nous avons décidé de reprendre systématiquement l'étude du TCPH afin d'essayer d'établir des résultats expérimentaux nouveaux susceptibles de nous faire progresser dans la connaissance de sa structure.

CHAPITRE PREMIER

Synthèses et dosages du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite.

A. — Synthèses du TCPH.

Nous avons essayé deux méthodes :

1^o Double substitution. — On mélange à froid les quantités stoechiométriques de CaCl_2 et de KH_2PO_4 en présence d'un excès d'ammoniaque afin de maintenir le pH dans la zone alcaline (²¹). L'inconvénient de ce procédé réside en ce qu'il exige un abondant lavage du précipité qui doit être fait à l'eau froide afin d'éviter l'hydrolyse du solide.

2^o Neutralisation. — On neutralise à froid une solution titrée d'acide phosphorique par une solution saturée et titrée de chaux. Les concentrations des deux solutions sont telles qu'elles réagissent à peu près volume à volume. Cette méthode, qui consiste à mélanger les quantités stoechiométriques des deux réactifs, est préférable à celle où l'on ajoute la chaux à l'acide jusqu'au virage de la phénolphthaleïne (²²) (²³) (²⁴) ; nous avons remarqué en effet que par ce dernier procédé, on obtient souvent un produit dont le rapport Ca/P n'est pas 1,94 mais 1,90.

3^o Préparation du TCPH en cristaux plus gros. — Remarquons que, quelle que soit la méthode adoptée, le précipité obtenu est extrêmement fin et se prête très mal à l'étude par les rayons X.

(²¹) R. WALLAEYS, *Thèse Paris*, 1951.

(²²) M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR et J. MELON, *Bull. Soc. Chim. Biol. (Paris)*, 1949, **31**, 425.

(²³) C. FABRY, *Thèse Univ. Liège*, 1957.

(²⁴) C. FABRY, *Biochim. et Biophys.*, 1959, **34**, 58.

C'est pourquoi nous avons fait recristalliser une partie de notre stock par la technique suivante : environ 2 g de TCPH et 4 ml d'eau sont placés dans un tube scellé en pyrex très épais qui est chauffé à 280° C pendant une semaine ; on obtient ainsi une substance qui perd son apparence amorphe et qui devient nettement cristalline. Cette méthode n'est d'ailleurs qu'une variante de celle qu'ont employée Posner et Stephenson⁽²⁾ : ceux-ci utilisaient un petit creuset de platine placé dans une bombe hydrothermique. Ces auteurs ont montré, à l'aide du microscope électronique, que ce traitement a pour effet de faire passer la longueur moyenne des particules de 500 Å à 20 000 Å environ.

B. — Synthèses de l'hydroxylapatite.

Nous avons utilisé les deux mêmes procédés que pour le TCPH, mais pour obtenir l'hydroxylapatite il faut opérer à chaud.

C. — Analyse chimique des phosphates obtenus.

Un des premiers problèmes qui se présentaient à nous était évidemment la détermination très précise du rapport Ca/P de nos produits.

Après étude critique⁽²⁵⁾, nous avons décidé de faire des dosages semi-microchimiques de calcium et de phosphore et nous avons constaté que la précision obtenue sur la valeur d'un rapport Ca/P est au moins de 1 p. 100 relatif, à condition de faire plusieurs dosages de calcium et de phosphore.

Attaque de l'échantillon. — Environ 30 mg de produit préalablement homogénéisé dans un broyeur à billes sont dissous par 2 ml de HCl N ; le volume est amené à 200 ml.

Dosage complexométrique du calcium. — Le complexon est utilisé à la concentration $2 \cdot 10^{-3}$ M et est placé dans une burette graduée au 1/100 de millilitre. On titre d'abord le blanc qui comprend quelques millilitres d'eau ionisée, l'indicateur (noir ériochrome T), environ 40 µg de Mg⁺⁺ et une dizaine de gouttes d'ammoniaque 6 N. On ajoute ensuite 3,5 ml de complexon, 5 ml de la solution de calcium à doser et on achève la titration au complexon. Dans ces conditions opératoires, le phosphate de calcium ne précipite pas, ce qui fausserait le dosage.

⁽²⁵⁾ L. WINAND, *Thèse de doctorat, Univ. Liège, 1960.*

Le titre exact de la solution de complexon est déterminé à partir d'une solution étalon obtenue par dissolution de zinc très pur dans de l'acide chlorhydrique.

Dosage colorimétrique du phosphore. — La méthode utilisée est celle qui a été décrite par Allen (26). Signalons toutefois que nous avons travaillé par la méthode différentielle, les témoins contenant respectivement 200 et 280 µg pour 25 ml.

Nous avons vérifié que les réactifs n'absorbent pratiquement pas, car des mesures faites dans la zone de 500 à 800 mµ sur un blanc n'ont donné qu'un fond continu correspondant à 1 µg de P ; le CaCl₂ n'a pas d'influence sur l'intensité de la coloration du bleu de molybdène réduit.

Remarque. — L'hydroxylapatite et le TCPH préparés par neutralisation de la chaux par le H₃PO₄ contiennent un peu de CO₂ sous forme de CaCO₃. Nous avons dosé le CO₂ par la méthode de Conway (27), modifiée par Dalleagne (28) en vue de la détermination de faibles quantités de CO₂ (0,5 à 3 mg).

Le tableau I résume les résultats de nos analyses.

TABLEAU I

Produits synthétisés	Ca/P théoriques	Ca/P trouvés	p. 100 CO ₂
TCPH obtenu par double substitution . . .	1,94	1,92	pas de CO ₂
TCPH obtenu par neutralisation.	1,94	1,96	0,1
Hydroxylapatite obtenue par double substitution	2,15	2,16	pas de CO ₂
Hydroxylapatite obtenue par neutralisation.	2,15	2,17	0,6

(26) R. J. L. ALLEN, *Bioch. J.*, 1940, **34**, 858.

(27) E. J. CONWAY et E. O'MALLEY, *Bioch. J.*, 1942, **36**, 655.

(28) M. J. DALLEAGNE, *Bull. Soc. Chim. Biol. (Paris)*, 1950, **32**, 282.

CHAPITRE II

Étude de la déshydratation du TCPH et de l'hydroxylapatite.

Il est bien connu que les phosphates de calcium apatitiques obtenus en milieu aqueux contiennent un important pourcentage d'eau liée qui s'élimine difficilement.

Dans le cas de l'hydroxylapatite synthétique, la courbe thermogravimétrique est continue⁽¹⁶⁾ (²⁹) jusqu'à des températures de l'ordre de 700 à 800° C ; ensuite, on n'observe plus de perte de poids jusqu'au moment où, vers 1 400 à 1 500° C, on enregistre un brusque départ d'eau⁽⁴⁾ (³⁰). La première perte est considérée comme correspondant à l'eau adsorbée et la deuxième se rapporte à l'eau de constitution.

Pour le phosphate tricalcique hydraté, une quantité d'eau, assez variable selon les auteurs, s'élimine progressivement au cours du chauffage jusqu'à environ 700° C. On observe ensuite, à une température un peu supérieure à 700° C, la perte brusque d'une quantité d'eau relativement constante, soit environ 1 p. 100 ou une demi-molécule d'eau par maille de TCPH⁽¹⁶⁾ (²⁹) (³¹) (³²). Cette demi-molécule d'eau est généralement considérée comme étant de l'eau de constitution. Signalons qu'aucune des formules proposées pour le TCPH ne rend quantitativement compte de cette dernière valeur car, d'après les hypothèses citées plus haut, on devrait s'attendre à une perte d'eau plus grande.

Nous avons donc décidé de reprendre l'étude de la déshydratation du TCPH et nous avons opéré sur des échantillons séchés à 110° C pour supprimer la présence gênante d'eau recluse, d'eau retenue plus ou moins mécaniquement. D'autre part, nous n'avons utilisé que des substances préparées par double substitution pour éviter la présence gênante de CO₂.

A. — Détermination de la perte globale en eau.

Nous avons utilisé l'appareil employé en analyse organique pour le dosage de l'eau : on chauffe un poids connu de l'échantillon introduit dans une nacelle de platine placée dans un tube en quartz.

⁽²⁹⁾ R. WALLAEYS, *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 808.

⁽³⁰⁾ G. TRÖMEL, *Z. Phys. Chem.*, 1932, **158**, 422.

⁽³¹⁾ G. CHAUDRON et R. WALLAEYS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1945, **16**, 102.

⁽³²⁾ M. J. DALLEMAGNE, *J. Physiol. (Paris)*, 1951, **43**, 425.

Un courant d'oxygène entraîne la vapeur d'eau dans un tube taré contenant du perchlorate de magnésium. L'opération terminée, ce dernier est à nouveau pesé et le pourcentage d'eau est déterminé. Ce procédé est malheureusement fort lent (une journée par essai) à cause du long balayage préalable.

Nous avons ainsi observé une perte d'eau totale de 6 p. 100, en chauffant le produit jusqu'à 900° C.

En opérant de même avec l'hydroxylapatite, qui dans ces conditions conserve son eau de constitution, nous avons trouvé une perte d'eau adsorbée de 4,1 p. 100.

B. - Détermination des pourcentages d'eau adsorbée et d'eau de constitution du TCPH.

L'eau totale ainsi déterminée représente la somme de l'eau adsorbée et de l'eau de constitution dont nous avons essayé de déterminer les valeurs respectives.

On peut doser l'eau adsorbée par spectrométrie infrarouge. En effet, l'eau de constitution des phosphates étudiés n'absorbe pas à la même longueur d'onde que l'eau adsorbée : les groupes OH⁻ libres donnent une bande étroite située à 3 560 cm⁻¹ et les groupes OH⁻ inclus dans des groupements phosphoriques acides une bande assez large centrée vers 3 400 cm⁻¹, tandis que l'eau adsorbée se révèle par une bande intense très large centrée vers 3 400 cm⁻¹. La bande située à 3 560 cm⁻¹ ne perturbe pas l'extinction de la bande 3 400 cm⁻¹ car son coefficient d'extinction est nettement plus petit ; ce fait a déjà été constaté par Lecomte (33) : l'eau de constitution donne souvent, à quantités égales, un pic moins intense que l'eau adsorbée.

Il est bien connu (34) (35) (36) que l'extinction d'une bande infrarouge d'un composé solide varie fortement avec la dispersion de celui-ci dans le KBr. Nous avons cherché à nous mettre dans des conditions expérimentales aisément reproductibles : nous avons broyé sous vide pendant 4 heures un mélange de 15 mg (pesés à la microbalance) d'hydroxylapatite chauffée à 110° C et de 1 g de KBr, le broyeur à billes tournant à 160 tours/minute. Le mélange broyé a été séché pendant 24 heures à 110° C : nous en avons fait des pastilles et nous avons mesuré sur le spectre l'extinction de la bande située vers 3 400 cm⁻¹.

(33) J. LECOMTE, *C. N. R. S.*, Paris, juin 1953, **53**, 60.

(34) R. LEJEUNE et G. DUYCKAERTS, *Spect. Acta*, 1954, **6**, 194.

(35) G. DUYCKAERTS, *Spect. Acta*, 1955, **7**, 25.

(36) J. BONHOMME, *Spect. Acta*, 1955, **7**, 32.

Sur la base de résultats connus depuis longtemps dans la littérature, nous pouvons admettre que la perte d'eau globale de 4,1 p. 100 que nous avons observée antérieurement pour l'hydroxylapatite correspond uniquement à de l'eau adsorbée : par conséquent, la valeur de l'extinction trouvée plus haut est imputable à ces 4,1 p. 100 d'eau adsorbée. Nous avons ensuite déterminé, exactement dans les mêmes conditions opératoires, l'extinction de cette même bande dans le spectre du TCPH. Son profil étant le même que celui que l'on observe pour l'hydroxylapatite, on peut déduire directement par comparaison des extinctions, le pourcentage d'eau adsorbée dans le TCPH. Attendu que les valeurs des extinctions ont été trouvées égales, on peut affirmer que le TCPH et l'hydroxylapatite renferment la même quantité d'eau adsorbée, soit 4,1 p. 100, du moins dans les limites de la reproductibilité de la méthode qui est de l'ordre de 10 p. 100.

Nous reproduisons, à titre indicatif, les spectres que nous avons enregistrés (fig. 1).

Le tableau II reprend les valeurs obtenues.

TABLEAU II

Pourcentages d'eau perdue de 110° C à 900° C
par l'hydroxylapatite et par le TCPH.

Produits	Eau totale	Eau adsorbée	Eau de constitution
Hydroxylapatite (Ca/P : 2,16)	4,1	4,1	0
TCPH (Ca/P : 1,92)	6,0	4,1	1,9

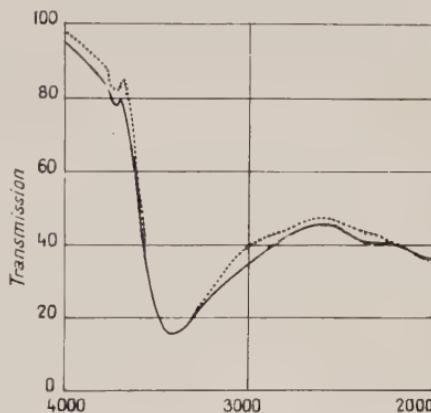


Fig. 1. — Spectres infrarouges de 4 000 à 2 000 cm^{-1} de l'hydroxylapatite synthétique et du TCPH (trait plein).

C. — Enregistrements thermogravimétriques.

Nous avons utilisé une thermobalance Adamel à enregistrement photographique pour confirmer les observations précédentes et distinguer l'eau de constitution de l'eau adsorbée ; l'élimination de cette dernière doit se traduire par une courbe de déshydratation continue, tandis que celle de l'eau de constitution peut se marquer par une ou plusieurs inflexions.

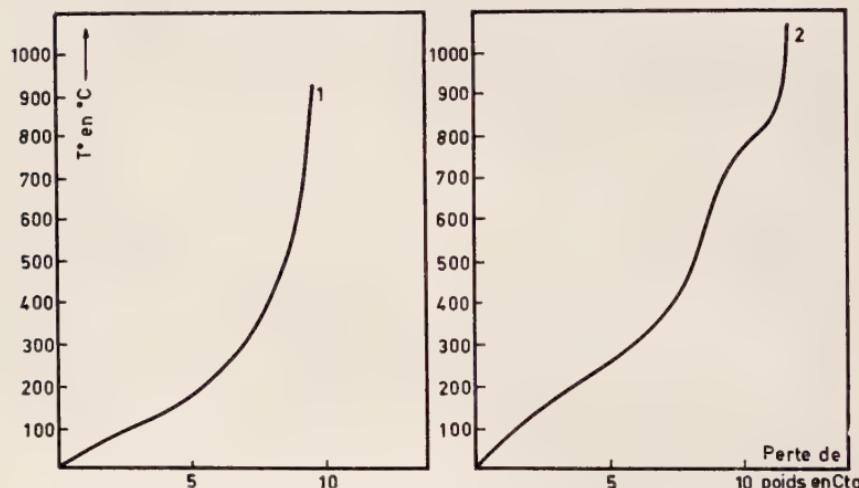


Fig. 2. — Courbes thermogravimétriques.

1. Hydroxylapatite synthétique.

2. TCPH.

On constate (fig. 2, courbe 2) une perte d'eau qui est continue jusqu'aux environs de 700°C , puis on enregistre un deuxième phénomène se produisant brusquement et correspondant à 0,9 p. 100 d'eau, soit environ une demi-molécule d'eau pour trois groupes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Cette dernière perte d'eau est absente de la courbe thermogravimétrique de l'hydroxylapatite (fig. 2, courbe 1).

D. — Résultats fournis par l'analyse thermique différentielle.

Nous avons opéré sur des échantillons séchés à la température ordinaire.

Pour l'hydroxylapatite, on n'obtient qu'un pic endothermique

dont le maximum est situé vers 130° C (fig. 3, courbe 1) ; il s'agit d'une perte d'eau adsorbée faiblement liée.

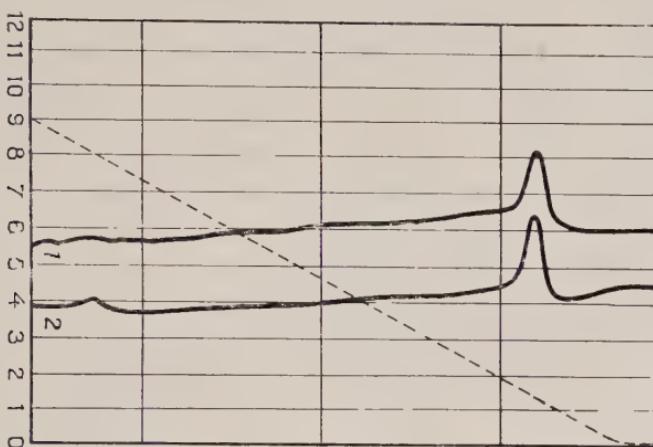


Fig. 3. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

1. Hydroxylapatite synthétique.

2. TCPH.

Dans le cas du TCPH, on observe le même pic (fig. 3, courbe 2), mais il se manifeste en outre un petit pic endothermique correspondant à la transformation du TCPH en phosphate tricalcique β .

E. — Conclusions.

La valeur expérimentale du pourcentage d'eau de constitution du TCPH étant de 1,9 p. 100, on est amené à admettre la présence d'une molécule d'eau de constitution pour 3 groupes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; la valeur théorique calculée sur cette base est en effet de 1,92 p. 100.

La courbe thermogravimétrique indique cependant une perte d'eau de constitution nettement plus faible : 0,9 p. 100, mais il n'y a pourtant pas de contradiction entre ces deux résultats, car une partie de l'eau de constitution est éliminée en même temps que l'eau adsorbée, ainsi que nous le verrons plus loin.

Signalons que les auteurs précédents se sont toujours heurtés au fait que la thermogravimétrie révèle seulement une perte brusque d'eau de 0,9 p. 100, alors que les formules émises pour le TCPH supposent un pourcentage plus important d'eau de constitution.

CHAPITRE III

Étude diffractométrique.

La technique utilisée est celle de Guinier et la caméra est du type Nonius. Le rayonnement employé est le CuK α monochromatisé par réflexion sur une lame de quartz courbe. Le temps de pose est de 8 heures.

A. — Hydroxylapatite synthétique.

Que le produit ait été préparé par double substitution ou par neutralisation, son radiogramme est analogue au radiogramme bien connu de l'hydroxylapatite naturelle, mais ses raies sont plus floues (fig. 4, rad. 1 et 2).

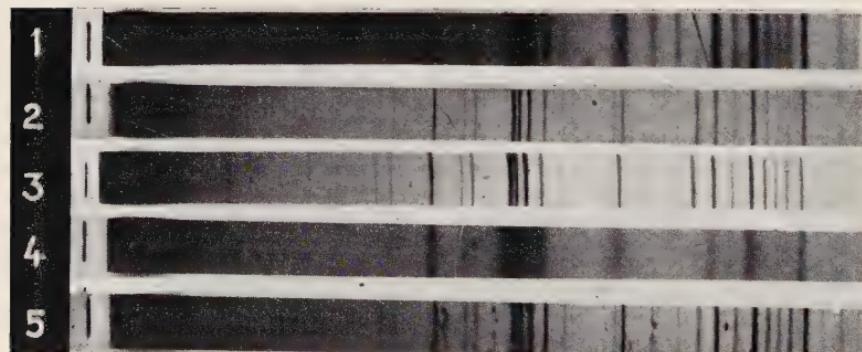


Fig. 4. — Radiogrammes de :

1. Hydroxylapatite synthétique.
2. Hydroxylapatite naturelle.
3. Hydroxylapatite synthétique chauffée à 900° C.
4. TCPH.
5. TCPH chauffé à 280° C en tube scellé.

Si l'hydroxylapatite synthétique est chauffée à 900° C, le radiogramme (fig. 4, rad. 3) devient en tous points identique à celui de l'hydroxylapatite naturelle, la finesse des raies étant augmentée parce que les cristallites ont subi une recristallisation.

Lorsqu'on compare les radiogrammes de l'hydroxylapatite synthétique non chauffée et du même produit chauffé, on ne peut mettre en évidence de différences entre les valeurs des paramètres de la maille, du moins pour autant que l'imprécision des raies du produit non chauffé permette d'en juger.

B. — Phosphate tricalcique hydraté.

Les raies sont encore plus floues que celles de l'hydroxylapatite synthétique (fig. 4, rad. 4), ce qui se comprend aisément vu les conditions différentes de préparation de ces deux substances : l'une est précipitée à la température ordinaire, l'autre vers 100° C.

Lorsque cette substance a été traitée en tube scellé à 980° C., elle donne un radiogramme beaucoup plus net (fig. 4, rad. 5) mais identique au précédent. Signalons toutefois la présence de taches qui sont attribuables à des impuretés provenant d'une légère attaque du tube (celui-ci est devenu faiblement opaque après l'opération).

Ainsi qu'il est unanimement admis, nous avons constaté que le chauffage de TCPH à 700° C., température maximum à laquelle on peut le chauffer sans le convertir en phosphate tricalcique β , ne modifie pas son radiogramme.

CHAPITRE IV

Étude par spectrométrie infrarouge.

Malgré son intérêt évident, la spectrométrie infrarouge n'a pas, jusqu'à présent, été appliquée de façon systématique aux hydroxylapatites de calcium. Nous nous sommes attaché à combler cette lacune et le détail de nos observations fait l'objet d'une autre note (³⁷).

Nous nous bornerons ici à rappeler l'essentiel de nos investigations dans ce domaine.

Nous avons utilisé la méthode des pastilles de KBr et les résultats les plus intéressants ont été obtenus dans la région du prisme de NaCl (de 600 à 4 000 cm^{-1}). De l'ensemble de nos résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

(³⁷) L. WINAND et G. DUYCKAERTS, Bull. Soc. Chim. Belge (sous presse).

1° Le réseau de l'hydroxylapatite renferme de l'eau : sous forme de groupes OH^- libres (eau de constitution) et non sous forme de H_2O (eau de cristallisation). Cette constatation s'accorde avec la formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

2° Le TCPH renferme des groupes phosphoriques acides liés entre eux par ponts hydrogène.

3° Le TCPH renferme également de l'eau sous forme de groupes OH^- libres.

4° Le chauffage à 500° C du TCPH provoque la disparition des groupes phosphoriques acides et l'apparition de groupes pyrophosphoriques.

5° Le phosphate tricalcique β ne contient pas d'eau de constitution.

CHAPITRE V

Étude des transformations chimiques de substances de rapport Ca/P inférieur à 2,15 sous l'action de la température.

Il est communément admis dans la littérature que le chauffage n'altère pas la structure du TCPH, du moins jusqu'à 700° C environ, température au-delà de laquelle il se transforme en phosphate tricalcique β . Cependant, en 1955, Gee et Deitz (¹⁴) ont trouvé que, chauffé à 400° C , il donne naissance à du pyrophosphate de calcium. Ce pyrophosphate de calcium n'est pas décelable aux rayons X ; il a été identifié par précipitation sous forme de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en milieu de pH 4,1, suivant la méthode de Jones (³⁸). Ces deux auteurs ont obtenu des résultats semblables avec d'autres phosphates de calcium et ils ont remarqué que le pourcentage de pyrophosphate formé augmente lorsque le rapport Ca/P des produits s'éloigne de celui de l'hydroxylapatite vers les valeurs plus faibles.

Sur la base de nos résultats de spectrométrie infrarouge, nous avons, de notre côté, été amené à admettre l'apparition de pyrophosphate dans le TCPH et dans les produits de rapport Ca/P inférieur à celui de l'hydroxylapatite, lorsqu'ils sont chauffés à une température plus basse que 700° C . Il nous a paru de première nécessité de faire des recherches systématiques dans ce sens, d'autant plus que les résultats de Gee et Deitz (¹⁴) sont loin d'être satis-

(³⁸) L. T. JONES, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1942, **14**, 536.

faisants tant parce que certains de leurs échantillons commerciaux ne sont pas homogènes que parce que leur méthode de dosage des groupes $P_2O_7^{=}$ manque de précision (méthode par différence).

Nous avons chauffé des échantillons de TCPH et de produit de rapport Ca/P 1,77 à différentes températures pendant 5 heures.

Nous avons séparé les groupes orthophosphoriques des groupes pyrophosphoriques à l'aide d'Amberlite I. R. 400 chlorée, résine échangeuse anionique. Les détails opératoires font l'objet d'un autre article (39) : nous nous bornerons à signaler que les échantillons de phosphate de calcium sont dissous dans HCl très dilué et passés sur la colonne d'Amberlite. Les groupes ortho- et pyrophosphoriques se fixent sur la résine en déplaçant des groupes Cl^- ; les groupes orthophosphoriques sont ensuite élusés par du HCl N/20 et dosés colorimétriquement, enfin les groupes pyrophosphoriques sont élusés par du HCl N/2 et dosés colorimétriquement après hydrolyse en milieu acide.

Le tableau III et la figure 5 donnent les résultats obtenus.

Les chiffres reproduits représentent les pourcentages d'atomes de phosphore sous forme de groupes pyrophosphoriques, c'est-à-dire :

$$\frac{P_{\text{pyro}}}{P_{\text{ortho}} + P_{\text{pyro}}} \times 100.$$

Le chiffre 0 signifie que le pourcentage trouvé est inférieur à 0,1 p. 100.

TABLEAU III

Pourcentage de P sous forme de $P_2O_7^{=}$ en fonction de la température de chauffage préalable de l'échantillon.

Température de chauffage en °C	Rapport Ca/P	
	1,77	1,96
105	0	
140	1,9	
175	3,6	2
210	7,1	3,2
280	18,5	9
400	25,2	13,1
500	28,7	14,8
600	28,4	14,9
900	23,8	0

(39) L. WINAND, *Chromatography* (sous presse).

Des essais effectués sur l'hydroxylapatite ont montré que le chauffage ne provoque pas l'apparition de pyrophosphate.

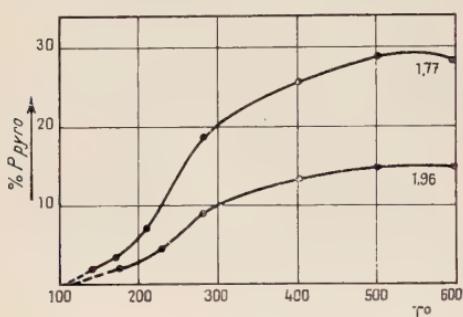
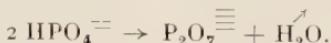


Fig. 5. — Courbes, en fonction de la température, du pourcentage des P sous forme de groupes pyrophosphoriques dans les produits de rapport Ca/P 1,96 et 1,77.

Si le rapport Ca/P est inférieur à celui de l'hydroxylapatite, des groupes pyrophosphoriques apparaissent déjà à partir d'une température voisine de 110° C (fig. 5) et le pourcentage formé augmente avec la température jusqu'aux environs de 500° C. L'apparition progressive de groupes pyrophosphoriques est évidemment accompagnée d'une perte continue d'eau de constitution suivant la réaction :



Plus le rapport Ca/P est éloigné de celui de l'hydroxylapatite (2,15) et voisin de celui du phosphate octocalcique (1,72), plus le pourcentage de groupes pyrophosphoriques formés à une température donnée, comprise entre 110° et 500° C, est important.

Le TCPH chauffé à 900° C, soit le phosphate tricalcique β , ne renferme pas de groupes pyrophosphoriques.

CHAPITRE VI

Comportement dans l'eau du TCPH et de l'hydroxylapatite.

A. — Renseignements tirés de la littérature.

1^o **TCPH.** — Déjà en 1873, Warrington (⁴⁰) fait remarquer que le phosphate tricalcique n'a pas de solubilité définie : la quantité qui se dissout dépend essentiellement de la proportion relative des phases solide et liquide. En 1894, Joly et Sorel (⁴¹) et, un peu plus

(⁴⁰) R. WARRINGTON, *J. Chem. Soc.*, 1873, **26**, 983.

(⁴¹) A. JOLY et E. SOREL, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1894, **118**, 738.

tard, Rindell (⁴²) confirment cette constatation et font remarquer que la phase liquide renferme du calcium et du phosphore dans une proportion différente de celle du solide initial. Depuis cette époque, de nombreux chercheurs se sont intéressés au problème de la solubilité dans l'eau du TCPH. Comme l'ont d'ailleurs fait remarquer un certain nombre d'entre eux (⁴³), il est inexact de parler de solubilité vraie, car le TCPH s'hydrolyse aussi rapidement qu'il se dissout. L'influence de la proportion solide-liquide, l'acidification de la solution et l'obtention d'un résidu solide de rapport Ca/P supérieur à 1,94 (et qui peut atteindre 2,15) ont été maintes fois confirmées. A titre d'exemple, nous reproduisons les résultats obtenus par Danneel et Fröhlich (⁴⁴) qui mettent en suspension des échantillons d'un gramme de TCPH dans des volumes d'eau différents, variant de 200 ml à 50 l, à une température de 20° C et en maintenant une agitation constante pendant 12 heures.

Nous avons reporté au tableau IV les quantités, en millimoles, de CaO et de P₂O₅ qui passent en solution.

On peut déduire de ce tableau que les concentrations de CaO et de P₂O₅ dissous diminuent avec l'augmentation du volume d'eau utilisé, mais que les quantités absolues s'accroissent. De plus, pour chaque volume envisagé, le rapport Ca/P de la phase liquide est inférieur à celui du solide et il n'est pas constant : il est très bas pour les faibles volumes (0,72) et il augmente avec la dilution pour se stabiliser aux environs de 1,66.

D'autre part, le rapport Ca/P du solide résiduel augmente évidemment avec la dilution et finit par atteindre la valeur de celui de l'hydroxylapatite.

TABLEAU IV. — *Étude de la solubilité dans l'eau du TCPH.*

ml d'eau	200	1 000	5 000	10 000	20 000	30 000	40 000	50 000
mM CaO . . .	0,219	0,390	0,936	1,59	1,96	2,70	3,12	3,35
mM P ₂ O ₅ . . .	0,196	0,290	0,465	0,623	0,80	1,07	1,22	1,33
Ca/P pondéral liquide . . .	0,72	0,87	1,31	1,65	1,59	1,63	1,66	1,66

2^o Hydroxylapatite synthétique. — Elle est très stable dans l'eau et sa solubilité est très faible. Les quantités de calcium et de phosphore qu'elle libère dans l'eau diffèrent suivant les cher-

(⁴²) A. RINDELL, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 1902, **134**, 112.

(⁴³) L. E. HOLT, V. K. LA MER et H. B. CHOWN, *J. Biol. Chem.*, 1925, **64**, 509.

(⁴⁴) H. DANNEEL et K. FRÖHLICH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, **188**, 14.

cheurs : c'est ainsi que Neuman (45) a obtenu, avec un échantillon commercial, les valeurs : 230 µg P/100 ml et 640 µg Ca/100 ml ; tandis que Hayek et coll. (8) trouvent, avec un produit qu'ils ont préparé, 43,4 µg P/100 ml et 100 Ca/100 ml.

**B. — Étude expérimentale,
dans des conditions bien déterminées, de la solubilité
dans l'eau du TCPH et de l'hydroxylapatite.**

Les produits ont été préalablement chauffés à diverses températures, puis traités au broyeur à billes pendant quelques heures. Nous avons mis en suspension et agité pendant 17 heures des prises d'essai de 0,2 g dans des flacons fermés contenant chacun 100 ml d'eau décarbonatée : nous prenions cette dernière précaution parce qu'on sait que l'acide carbonique favorise la mise en solution du phosphate apatitique (46). La durée d'agitation est amplement suffisante pour atteindre l'équilibre qui, d'après Danneel et Fröhlich (44), s'obtient déjà après 6 heures. Nous séparions ensuite le solide de la phase liquide en centrifugeant à 4 000 tours/minute, puis en filtrant sur filtre serré ; toutefois, dans certains cas, pour éviter les erreurs dues à la peptisation des échantillons, nous avons centrifugé à 14 000 tours/minute. Le phosphore des filtrats du TCPH chauffé à 700° C a été dosé avant et après hydrolyse à 90° C en milieu acide, afin de vérifier s'il n'y avait pas de groupes $P_2O_7^{=}$ en solution. Les résultats sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V. — *Étude de solubilités dans l'eau.*

Ca/P des échantillons et conditions de chauffage	µg de Ca dans 100 ml	µg de P dans 100 ml	Rapport pond. Ca/P du filtrat
2,16 ch. 110° C	285	79	3,61
2,16 ch. 400° C	293	81,5	3,6
2,16 ch. 600° C	320	77,5	4,13
1,96 ch. 110° C	1 100	1 358	0,81
1,96 ch. 230° C	1 155	1 318	0,87
1,96 ch. 280° C	1 155	1 209	0,95
1,96 ch. 400° C	1 145	1 150	0,99
1,96 ch. 500° C	1 140	1 072	1,06
1,96 ch. 700° C	1 017	732	1,39
1,96 ch. 900° C	730	725	
		410	1,78

(45) W. NEUMAN, *Trans. Metabolic Interrelations of the Josiah Macy Fd.*, New York, janvier 1952, 213.

(46) Y. ERICSSON, *Trans. Metabolic Interrelations of the Josiah Macy Fd.*, New York, janvier 1952, 226.

C. — Conclusions.

a) TCPH. — La quantité de calcium passant en solution ne change guère avec la température de chauffage des échantillons de 110° à 700° C ; mais le taux de phosphore s'abaisse, ce qui a pour effet d'augmenter le rapport Ca/P du filtrat.

Notons que dans le cas du produit chauffé à 900° C, c'est-à-dire dans le cas du phosphate tricalcique β , le rapport Ca/P du filtrat se rapproche sensiblement de celui du solide.

Même quand il n'y a plus de groupes phosphoriques acides dans le solide (traité à 500° et 700° C), la quantité de phosphore passant en solution est nettement supérieure à celle que fournit l'hydroxylapatite, ce qui infirme l'idée émise par certains auteurs que la différence de solubilité entre le TCPH et l'hydroxylapatite est due à la présence, dans le premier produit, de groupes phosphoriques acides adsorbés en surface des microcristaux.

Il n'y a pratiquement pas de groupes $P_2O_7^{=}$ dans le filtrat à cause de la très faible solubilité du pyrophosphate de calcium qui est encore inférieure à celle de l'hydroxylapatite.

Lorsqu'on calcule le rapport Ca/P du solide restant, on trouve 1,99 pour le TCPH séché à 110° C.

b) Hydroxylapatite synthétique. — Les quantités de calcium et de phosphore passant en solution sont très faibles (surtout celles de phosphore) et sont nettement inférieures aux valeurs trouvées dans le cas du TCPH. Le rapport Ca/P du solide ne change pratiquement pas. Le traitement thermique préalable n'influence pratiquement pas sa solubilité dans l'eau.

CHAPITRE VII

Comparaison des densités de l'hydroxylapatite et du TCPH.

Nous nous sommes demandé si la comparaison des densités de l'hydroxylapatite et du TCPH ne pouvait pas mettre en évidence les différences du contenu de leur maille. On relève dans la littérature (9) (18) (23) (47) des mesures de densités faites sur les apatites de

(47) M. J. DALLEMAGNE et J. MELON, Bull. Soc. Chim. Biol., 1945, 27, 597.

calcium soit par la méthode pyénométrique, soit par application de la formule de Lorentz-Lorenz.

La première méthode est peu indiquée ici car, les produits étant d'une granulométrie extrêmement fine, il est impossible de les dégazer complètement. C'est la raison pour laquelle les densités mesurées, même si elles sont corrigées pour l'eau adsorbée, sont inférieures aux densités calculées à partir des résultats fournis par les rayons X, l'écart pouvant par exemple atteindre la valeur 0,1 dans le cas de l'hydroxylapatite synthétique.

La méthode de Lorentz-Lorenz présente l'inconvénient d'être basée sur la mesure de l'indice de réfraction, alors que celui-ci est diminué par la présence d'eau adsorbée (23).

Nous considérons donc comme sans fondement le raisonnement de certains auteurs (18) les amenant à conclure à une structure lacunaire du TCPH à l'aide de la comparaison des densités de l'hydroxylapatite traitée dans une bombe hydrothermique (donc fortement désorbée) et du TCPH déterminées par cette technique.

A. — Densités calculées à partir des résultats fournis par les rayons X.

1. Hydroxylapatite naturelle et hydroxylapatite synthétique calcinées à 900° C. — La diffraction des rayons X permet de calculer les valeurs des paramètres de la maille, ceux-ci valent (49) (50) (51) :

$$a = 9,41 \text{ \AA}, \quad b = 6,88 \text{ \AA}, \quad \alpha = 120^\circ.$$

Le volume de la maille est donc de :

$$(9,41 \text{ \AA})^2 \times 6,88 \text{ \AA} \times \sin 120^\circ = 527,3 \text{ \AA}^3$$

ce qui conduit à la valeur :

$$d = \frac{1004,7 \times 1,65}{527,3} = 3,14.$$

2. TCPH. — Nous basant sur les valeurs des paramètres données par Brasseur (16), nous avons déterminé que le volume de la maille était de :

$$V = (9,387 \text{ \AA})^2 \times (6,846 \text{ \AA}) \times 0,865 = 523,1 \text{ \AA}^3.$$

(48) F. K. CAMERON et A. SEIDELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 1503.

(49) S. NARAY-SZABO, *Z. Krist.*, 1930, **75**, 387.

(50) C. A. BEEVERS et D. B. MACINTYRE, *Min. Mag.*, 1946, **27**, 254.

(51) C. A. BEEVERS, *Brit. Sci. News*, 1947, **4**, 3.

En adoptant comme contenu de la maille le résultat auquel nous sommes arrivé par nos études thermogravimétriques (c'est-à-dire $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{O}$), la valeur de la densité est donc :

$$\frac{948,6 \times 1,65}{523,1} = 2,99.$$

B. — Densités calculées à partir des mesures des indices de réfraction.

Nous avons mesuré les indices de réfraction par la méthode de la frange de Becke et nous disposons, pour cela, d'une échelle de liquides de référence distants entre eux de 0,002 et provenant des laboratoires Cargill (New York).

Pour les produits contenant de l'eau adsorbée, nous ne pouvons espérer obtenir des valeurs qui soient en bonne concordance avec les valeurs calculées précédemment : dans ce cas, nous nous bornons à comparer entre elles les valeurs obtenues par la même technique.

1. Hydroxylapatite naturelle. — La valeur de n est bien connue (¹⁸) (²³) (⁴⁸), elle vaut 1,64 à 1,645 ; nous avons trouvé la valeur 1,642.

La formule de Lorentz-Lorenz s'écrit :

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{R}$$

avec M et R représentant respectivement le poids moléculaire et la réfractivité moléculaire. Les valeurs de R sont les suivantes :

pour $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:	106,6
pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$:	9,6
pour H_2O	:	3,8

on obtient donc :

$$d = \frac{(1,642)^2 - 1}{(1,642)^2 + 2} \times \frac{106,6}{116,2} = 3,13.$$

2. Hydroxylapatite synthétique (Ca/P expérimental : 2,16). — Lorsque le produit est séché à l'étuve à 110° C, son indice de réfraction est 1,62.

Par conséquent :

$$d = \frac{(1,62)^2 - 1}{(1,62)^2 + 2} \times \frac{106,6}{116,2} = 3,04.$$

Lorsqu'elle a été chauffée à 900° C, on obtient $n = 1,64$ et par conséquent :

$$d = \frac{(1,64)^2 - 1}{(1,64)^2 + 2} \times \frac{948,6}{110,4} = 3,12.$$

La différence entre ces deux valeurs de la densité est due aux 4,1 p. 100 d'eau que contient le produit séché à l'étuve.

3. **TCPH (Ca/P expérimental : 1,92).** — L'indice de réfraction du produit séché à l'étuve est de 1,60. Fabry (23) et Posner et Stephenson (9) ont également trouvé cette valeur. Si nous considérons que le contenu de la maille est $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{O}$, nous en déduisons que :

$$d = \frac{(1,6)^2 - 1}{(1,6)^2 + 2} \times \frac{948,6}{110,4} = 2,94.$$

Il n'est évidemment pas question d'essayer d'obtenir une valeur significative de la densité du TPH séché à haute température, puisqu'un tel traitement a pour effet de modifier profondément sa structure.

Nous avons cependant calculé la densité du TPH chauffé à 280° C en tube scellé, ce produit présentant l'intérêt de ne renfermer que 0,4 p. 100 d'eau adsorbée. La valeur de l'indice de réfraction étant de 1,618, celle de la densité doit atteindre :

$$d = \frac{(1,618)^2 - 1}{(1,618)^2 + 2} \times \frac{948,6}{110,4} = 3,01.$$

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Densités de l'hydroxylapatite et du TPH.

Produits	Densités calculées à partir du volume de la maille	Densités calculées à partir des valeurs des indices de réfraction
Hydroxylapatite naturelle	3,14	3,13
Hydroxylapatite synthétique séchée à l'étuve	3,14	3,04
Hydroxylapatite synthétique calcinée à 900° C	3,14	3,12
TPH	2,99	2,94
TPH chauffé à 280° C en tube scellé .	2,99	3,01

C. — Conclusions.

De l'examen du tableau VI, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'hydroxylapatite naturelle et l'hydroxylapatite synthétique chauffées à 900° C ont la même densité. Par la méthode de Lorentz-Lorenz, on obtient une valeur de densité inférieure pour l'hydroxylapatite séchée à l'étuve, ce qui est normal puisque l'eau adsorbée par un solide diminue son indice de réfraction.

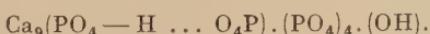
2° La méthode de Lorentz-Lorenz montre que le TCPH séché à l'étuve a une densité inférieure à celle de l'hydroxylapatite synthétique séchée à l'étuve. Ce fait ne peut être imputé à l'eau adsorbée puisque les deux produits en contiennent la même quantité. La différence mesurée, 0,1, est en assez bon accord avec celle que nous avons calculée, soit 0,15.

3° Pour le TCPH, chauffé à 280° C en tube scellé, la méthode de Lorentz-Lorenz donne pratiquement la valeur théorique qui est basée sur la supposition que la maille contient $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{O}$. Signons toutefois que ce traitement l'a très légèrement modifié puisque 1,56 p. 100 de la quantité totale des groupes orthophosphoriques sont transformés en groupes pyrophosphoriques, mais on peut prévoir que cette modification est sans effet sensible sur la valeur de l'indice de réfraction.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

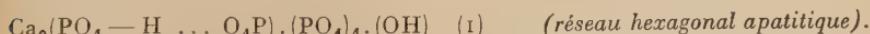
Le moment est venu de dresser le bilan de nos recherches et de tenter d'en tirer les conclusions susceptibles de nous indiquer quel lien de parenté unit l'hydroxylapatite et le TCPH.

Nous sommes arrivés à la conclusion que le TCPH a pour formule :



En fait, la formule proposée ici n'est valable que pour le produit obtenu à température ordinaire et non traité à une température supérieure à 110 °C ; le chauffage au-delà de cette température lui fait subir certaines transformations que nous allons envisager.

Le traitement thermique exerce sur le TCPH les effets que nous pouvons schématiser de la façon suivante :



Lorsqu'on chauffe le produit de 110° à 500° C environ, on assiste à l'apparition progressive de pyrophosphate en solution solide et à la perte progressive d'une demi-molécule d'eau par maille de TCPH, de sorte qu'à partir de 500° C environ la formule du TCPH peut s'écrire :



↓
 750° C
 ↴
 Faisons remarquer que c'est uniquement pour des raisons de facilité d'écriture que nous convenons de représenter la solution solide par cette formule, qui ne constitue, en fait, qu'un bilan d'ions.
 Lorsqu'on chauffe au-delà de 700° C, il se produit une perte brusque d'eau correspondant à une demi-molécule par « maille » de TCPH et on obtient le phosphate tricalcique β dont la maille est rhomboédrique :



Rappelons qu'à 1180° C, le phosphate tricalcique β se convertit réversiblement en phosphate tricalcique γ dont la maille est monoclinique.

Entre 110° et 500° C, on se trouve donc en présence d'une solution solide des produits (1) et (2), dont la composition varie évidemment avec la température.

Nous allons maintenant passer en revue les divers arguments qui nous ont permis d'arriver à ces conclusions :

1° La surface des précipités est au maximum de 130 m²/g mais elle peut être très inférieure à cette valeur, comme c'est le cas pour le TCPH traité à la bombe. Cet argument est en défaveur de la théorie de l'adsorption et il vient à l'appui de l'opinion suivant laquelle le TCPH existe en tant qu'entité chimique.

2° Le radiogramme du TCPH est, au point de vue de la position des raies, pratiquement le même que celui de l'hydroxylapatite : la formule que nous proposons pour le TCPH est fort analogue à celle de l'hydroxylapatite.

3° La perte totale d'eau de constitution du TCPH au cours du traitement thermique est de 1,9 p. 100 : elle correspond à celle qu'on peut calculer d'après la formule (1).

4° La perte brusque d'eau se produisant lors de la transformation du TCPH en phosphate tricalcique β est de 0,9 p. 100, soit 1/2 H₂O pour 3 groupes Ca₃(PO₄)₂ : le schéma que nous proposons pour cette transformation s'accorde avec cette valeur.

5° La spectrométrie infrarouge révèle la présence de groupes phosphoriques acides liés par ponts hydrogène et de groupes OH⁻ de constitution : la formule (1) du TCPH que nous défendons explique également ces résultats.

6° La spectrométrie infrarouge montre que le TCPH chauffé entre 500° et 700° C ne renferme plus de groupes phosphoriques acides : la formule (2) rend compte de cette constatation.

7° L'analyse chimique du produit chauffé entre 500° et 600° C indique qu'environ 15 p. 100 des P totaux sont inclus dans des

groupes $P_2O_7^{=}$: la formule (2) exige que 16,6 p. 100 des atomes de phosphore se trouvent dans des groupes $P_2O_7^{\equiv}$.

8° La spectrométrie infrarouge montre que les groupes pyrophosphoriques ainsi formés ne correspondent à aucune phase distincte $Ca_2P_2O_7$ et les rayons X ne peuvent les déceler : nous interprétons ces résultats en postulant la formation d'une solution solide.

9° L'analyse chimique indique que la transformation du TCPH en phosphate tricalcique β entraîne la disparition des groupes $P_2O_7^{\equiv}$: nous expliquons ce phénomène par la réaction suivante se produisant entre les groupes $P_2O_7^{=}$ et les groupes OH^- de la structure apatitique :



10° Les spectres infrarouges montrent que l'eau qui s'élimine brusquement lors de la transformation du TCPH en phosphate tricalcique β provient des groupes OH^- libres : la réaction ci-dessus justifie la disparition des groupes OH^- libres.

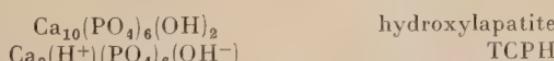
11° L'analyse thermique différentielle révèle la présence d'un pic lors de la transformation du TCPH en phosphate tricalcique β . D'après notre conception, la disparition simultanée des groupes $P_2O_7^{=}$ et OH^- de même que le changement de phase qui s'ensuit étant un phénomène rapide, l'effet thermique qui en résulte doit effectivement se marquer sur la courbe d'analyse thermique.

12° La densité du TCPH, calculée à partir de la valeur de l'indice de réfraction, est inférieure de 0,1 à celle que l'on obtient par la même technique, pour l'hydroxylapatite synthétique : notre formule (1) du TCPH permet de calculer une différence de densité de 0,15, ce qui peut être considéré comme en bon accord avec la valeur expérimentale compte tenu des difficultés de mesures.

Il est facile de montrer (25) que les deux théories principales proposées jusqu'à présent pour rendre compte de la structure du TCPH, c'est-à-dire la théorie de l'adsorption et la théorie lacunaire, sont en contradiction avec certains des résultats rassemblés ci-dessus.

En résumé, notre conception de la nature du TCPH repose sur l'idée suivante : le TCPH dérive de l'hydroxylapatite par « remplacement » d'un ion Ca^{++} par un ion H^+ et élimination d'un ion OH^- .

On peut écrire :



les ions H^+ étant engagés dans des ponts hydrogène.

Nous proposons donc également une formule « lacunaire » pour

le TCPH, mais elle est différente de celle qui a été défendue jusqu'à présent⁽¹⁸⁾.

Ajoutons, qu'étant donnée l'analogie profonde des structures du TCPH et de l'hydroxylapatite, on peut admettre qu'ils peuvent former des solutions solides en toutes proportions.

Nous croyons utile de signaler que nous avons effectué sur un produit de rapport Ca/P 2,07 les mêmes expériences que celles qui sont décrites ici pour le TCPH et l'hydroxylapatite. Les résultats obtenus s'expliquent qualitativement et même quantitativement par la position intermédiaire qu'occupe cette substance entre le TCPH et l'hydroxylapatite.

Les solutions solides de composition intermédiaire entre celles de l'hydroxylapatite et du TCPH ont comme formule générale :



RÉSUMÉ

Nous avons étudié de façon comparative le phosphate tricalcique hydraté (TCPH) et l'hydroxylapatite, à l'aide notamment de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle, de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie infrarouge.

Le comportement de ces deux substances dans l'eau ainsi que les modifications chimiques qu'elles subissent sous l'effet de la température ont été étudiés également ; enfin, leurs densités ont été déterminées.

Nous avons déduit de nos résultats expérimentaux que le TCPH constitue bien une entité chimique distincte de l'hydroxylapatite, quoiqu'étant de structure très voisine.

La formule du TCPH que nous proposons :



rentre dans le cadre de la théorie dite « lacunaire » mais elle est cependant différente de celles qui avaient été préconisées antérieurement par d'autres auteurs.

*(Institut de Thérapeutique Expérimentale,
Université de Liège).*

SUMMARY

Synthetic hydrated tricalcium phosphate (TCPH) and hydroxylapatite were compared by means of thermogravimetric methods, differential thermal analysis, X-rays diffraction and infra-red spec-

trometry. The solubility of both compounds in water and the structural modifications induced by thermal treatment have been studied. Refractive index and density determinations have also been performed to support some of our conclusions.

It may be inferred from our experimental results that TCPH must be considered as a specific chemical entity which is different from hydroxyapatite. However, the molecular structures of these two compounds are closely similar; this conclusion fits with the observations which have already been made with X-rays diffraction method.

According to our conception, the formula of TCPH is :



which is well representative of a « defect » structure, but is somewhat different from the formulas already pointed out for TCPH by other authors and also pertaining to the defect theory.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV (*)

Par JEAN-CLAUDE MAIRE

INTRODUCTION

Les dérivés de la forme $M(OR)_n$, où M est un métal de valence n et R un radical alcoyle, sont bien connus dans le cas où M est un élément à propriétés métalliques nettement marquées, par exemple un métal alcalin ou l'aluminium, en raison de l'intérêt que présentent ces composés en synthèse organique ; par contre, les composés de ce type où M est un élément de transition sont bien moins connus. Meerwein (¹) (²) (³) (⁴) leur avait consacré d'importants travaux de 1927 à 1937 ; depuis ils avaient sombré dans l'oubli, jusqu'à ce que le prodigieux développement pris par les dérivés du silicium ne vienne leur donner un regain d'intérêt. On doit surtout noter les travaux effectués par une équipe de chercheurs anglais, animée par Bradley et Wardlaw (⁵) (⁶) (⁷) (⁸) (⁹) (¹⁰).

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 23 janvier 1961 devant la Commission d'examen.

(¹) H. MEERWEIN, *Ann. Chem.*, 1927, **455**, 232.

(²) H. MEERWEIN et T. BERSIN, *Ibid.*, 1929, **476**, 113.

(³) H. MEERWEIN et E. GESCHKE, *J. prakt. Chem.*, 1937, **147**, 203.

(⁴) H. MEERWEIN, *Ibid.*, 1937, **147**, 211.

(⁵) D. C. BRADLEY, M. A. SAAD et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1091.

(⁶) D. C. BRADLEY et W. WARDLAW, *Ibid.*, 1955, 3977.

(⁷) D. C. BRADLEY, W. WARDLAW et A. WHITLEY, *Ibid.*, 1956, 5 et 1139.

(⁸) D. C. BRADLEY, A. K. CHATTERJEE et W. WARDLAW, *Ibid.*, 1956, 2381 et 4489.

(⁹) D. C. BRADLEY, L. J. KAY et W. WARDLAW, *Ibid.*, 1956, 4916.

(¹⁰) P. A. THIESSEN et O. KOERNER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, **83**, 195.

En ce qui concerne l'étain, Meerwein avait préparé le tétraéthoxyde $\text{Sn}(\text{OEt})_4$, en faisant réagir le tétrachlorure sur l'éthylate de sodium dans diverses conditions de température, et avait signalé les difficultés résultant de la formation d'alcoxosels. Thiessen et Koerner (¹⁰) ont préparé en 1930 le composé $\text{Sn}(\text{OEt})_{4.2}\text{EtOH}$; mais depuis la publication de ces travaux, nul ne s'était intéressé à cette question au moment où nous avons entrepris ce travail.

Diverses méthodes ont été proposées pour préparer les alcoxydes. Elles partent du chlorure correspondant ou de l'oxyde dans le cas où celui-ci possède des propriétés d'anhydride. Les deux méthodes peuvent donc se schématiser ainsi :



et :



Dans le premier cas l'eau qui se forme est très gênante car les alcoxydes sont très hydrolysables. Diverses solutions avaient été proposées pour l'éliminer, toutes basées sur l' entraînement azéotropique, avec recyclage de l'entraîneur. Cette méthode a été appliquée avec succès à la préparation des alcoxydes du phosphore et de l'arsenic trivalents, mais reste d'une application limitée car l'alcoxyde doit être peu sensible à l'eau.

Suivant la deuxième méthode, la réaction telle qu'elle est écrite n'est jamais réalisée. Pour obtenir le remplacement de tous les atomes de chlore par des radicaux alcoxy il faut éliminer l'acide chlorhydrique formé. Il peut suffire d'entraîner l'acide chlorhydrique formé par barbotage d'air sec (¹¹), mais il faut généralement le neutraliser soit par barbotage d'ammoniac sec (¹²) soit par des bases organiques, par exemple la pyridine ou la pipéridine, ou remplacer l'alcool par l'alcoolate de sodium.

Nous avons donc essayé d'appliquer au cas de l'étain tétravalent ces différentes méthodes de préparation ; l'emploi de l'oxyde d'étain SnO_2 étant exclu, celui-ci ne présentant des propriétés acides que vis-à-vis des bases très fortes.

(¹¹) A. P. KRESHKOV et G. D. NASSONOVA, *Zhur. Obshchei Khim.*, 1949, **19**, 66.

(¹²) Brevet I. G. a. g. Fr. 818 570, 29 septembre 1937.

PREMIÈRE PARTIE

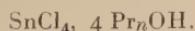
PRÉPARATION DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN TÉTRAVALENT

A. — Réaction directe du tétrachlorure d'étain sur les alcools.

Si on mélange du tétrachlorure d'étain et de l'alcool à la température ordinaire il se produit une vive réaction, avec production d'abondantes fumées blanches, accompagnée d'un important dégagement de chaleur. Si on prend soin de refroidir préalablement l'alcool, de diluer le tétrachlorure avec du benzène et d'absorber la chaleur dégagée par la réaction avec un bain réfrigérant, la réaction se fait calmement et on obtient des produits variables suivant les proportions utilisées, ainsi qu'il ressort des travaux antérieurs de Laubengayer et Smith (13) et de Bradley et Wardlaw (14).

Dans le cas de l'alcool éthylique on peut obtenir le composé : $\text{SnCl}_3(\text{OEt})\cdot\text{EtOH}$ qui est un corps bien cristallisé en aiguilles trapues, facilement recristallisable dans l'alcool sans modification. Ce composé est soluble dans les solvants organiques habituels, peu sensible à l'humidité. Bien qu'apparemment très bien cristallisé ce produit ne donne qu'un spectre X très flou. L'introduction d'un barbotage d'air ne modifie pas les produits de cette réaction. Si les proportions sont différentes on obtient un simple composé d'addition $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{EtOH}$ dont nous reparlerons à propos de la préparation du diéthylate de tétraéthoxyde d'étain.

Dans le cas de l'alcool propylique normal, si on mélange le tétrachlorure et l'alcool, dans les proportions de 1 mole de tétrachlorure pour un peu plus de 4 moles d'alcool, le mélange se prend en une masse cristalline. Ces cristaux qui sont stables en présence d'un excès d'alcool se liquéfient dès qu'on les en sépare. On a pu constater que la liquéfaction des cristaux se faisait sans changement de poids ; ceci permet de faire des prélèvements en vue de dosages sans que la liquéfaction modifie le pourcentage d'étain. Ces dosages montrent qu'il s'agit du composé :



(13) A. W. LAUBENGAYER et W. C. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5985.

(14) D. C. BRADLEY, E. V. CALDWELL et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3039.

Si on refroidit, dans un mélange acétone-carboglace, le liquide provenant de la liquéfaction des cristaux, il cristallise un produit qui est stable. L'analyse montre qu'il s'agit de $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Pr}_n\text{OH}$. La liquéfaction des cristaux de premier type est donc due à leur instabilité en l'absence d'un excès d'alcool. La décomposition a lieu suivant la réaction :



l'alcool libéré dissolvant le dialcoolate formé. Dans le cas de l'alcool isopropylique on peut également obtenir le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{Pr}_n\text{OH}$ mais le produit stable dans les conditions normales est le diisopropylate $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Pr}_n\text{OH}$.

Les résultats des dosages sont les suivants :

$\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{Pr}_n\text{OH}$: Mes. p. 100 : Sn, 23,6 ; Cl, 28,2 ; OR, 48,4. — Calc. : Sn, 23,8 ; Cl, 28,2 ; OR, 48,0.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Pr}_n\text{OH}$: Mes. p. 100 : Sn, 31,0 ; Cl, 37,1 ; Or, 32,0. — Calc. : Sn, 31,3 ; Cl, 37,4 ; OR, 31,5.

$\text{SnCl}_3(\text{OEt}) \cdot \text{EtOH}$: Mes. p. 100 : Sn, 37,4 ; Cl, 33,3 ; OR, 28,8. — Calc. : Sn, 37,7 ; Cl, 33,7 ; OR, 28,4.

Mode opératoire. — 1° 223 g de tétrachlorure d'étain sont ajoutés à 80,5 g d'alcool éthylique bien refroidi. Le mélange se solidifie. On ajoute alors juste assez de benzène (800 cm³ environ) pour obtenir à ébullition une dissolution complète. Par refroidissement on obtient un produit cristallisé. En concentrant la liqueur-mère, on peut obtenir une deuxième quantité de produit. Le rendement est de 90 p. 100.

2° 26 g de tétrachlorure d'étain sont introduits dans 50 g d'alcool propylique normal préalablement refroidi. Le mélange se prend en masse. On essore rapidement la moitié du mélange, et on obtient des cristaux incolores de $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{Pr}_n\text{OH}$, instables à l'air. Le rendement est de 18 g. On liquéfie par un léger chauffage le reste du mélange, puis on refroidit dans le mélange acétone-carboglace. On obtient de beaux cristaux transparents de $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Pr}_n\text{OH}$. Rendement : 10 g.

Le même mode opératoire est applicable à l'alcool isopropylique.

B. — Méthode à la pyridine.

Sous le nom de méthode à la pyridine, on désigne en réalité deux méthodes :

La première consiste à neutraliser l'acide chlorhydrique formé par action du tétrachlorure sur l'alcool, en ajoutant de la pyridine.

Suivant la deuxième méthode, on fait réagir un composé d'addition du chlorure et d'une base organique sur l'alcool avec formation de l'alcoxyde et précipitation du chlorhydrate de la base.

En procédant suivant la première méthode, nous avons obtenu le composé d'addition $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$, l'alcool étant récupéré intégralement. Ce même composé traité sous reflux par un alcool, même de point d'ébullition élevé, ne réagit pas. La liaison donneur-accepteur $\text{SN} \leftarrow \text{Py}$ est trop stable pour que la réaction puisse se faire. Une autre preuve de la solidité de cette liaison réside dans le fait que, si on traite le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{Pr}_n\text{OH}$ dont nous avons parlé ci-dessus par de la pyridine, il précipite $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$, et l'alcool est libéré suivant la réaction :



La réaction a été suivie par dosage de la pyridine par la méthode de Spacu⁽¹⁵⁾ et nous avons montré qu'elle est instantanée et quantitative, ce qui a été confirmé par détermination de la quantité d'alcool libéré par chromatographie en phase gazeuse.

Le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$ est connu depuis longtemps. A l'air il perd, dès la température ordinaire, une molécule de pyridine et se transforme en $\text{SnCl}_4 \cdot \text{Py}$, qui est un produit très stable, que l'on peut sublimer sans modification, même à la pression atmosphérique. Toutefois, on peut chauffer une quantité pesée de ce produit jusqu'à 80° C sans constater de perte de poids. Ceci a été confirmé par une étude thermogravimétrique.

Partie expérimentale. — 1° 5,2 g de tétrachlorure d'étain sont ajoutés à 17,6 g d'alcool éthylique et 25 cm³ de benzène préalablement refroidi. On laisse reposer deux heures, puis on ajoute 6,4 g de pyridine. Il se forme un précipité dont le poids est d'environ 8 g, qui est le composé d'addition $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$. Ce précipité est filtré sur Buchner, lavé avec du benzène, puis le filtrat est porté à 100 cm³ et analysé par chromatographie en phase gazeuse. On constate qu'il reste la totalité de l'alcool et, à peu près, la moitié de la pyridine.

2° 10 g du composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Py}$ sont ajoutés à un large excès d'alcool butylique. Le tout est porté à l'ébullition pendant deux heures. A la fin de cette opération on a pu récupérer par filtration 9 g du composé initial, qui n'a donc pas réagi. En analysant le filtrat par chromatographie, on constate que la pyridine y est pré-

(15) G. SPACU, *Anal. Chem.*, 1924, **64**, 330.

sente en petite quantité, sans doute par suite de la décomposition partielle de SnCl_4 , 2 Py en SnCl_4 , Py.

3° A 5 g du composé SnCl_4 , 4 Pr_nOH dissous dans 20 cm³ de benzène, on ajoute 6,32 g de pyridine diluée avec du benzène. Le précipité qui se forme est filtré, lavé, séché et pesé : 4,2 g. On peut doser l'alcool par chromatographie en phase gazeuse, on retrouve la totalité de l'alcool contenu dans le composé de départ.

Les résultats des analyses sont les suivants :

SnCl_4 , 2 Py : Mes. p. 100 : Sn, 28,8 ; Cl, 34,2 ; Py, 37,2. — Calc. : Sn, 28,4 ; Cl, 33,9 ; Py, 37,7.

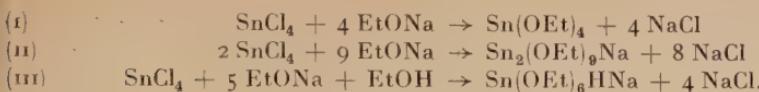
SnCl_4 , Py : Mes. p. 100 : Sn, 34,8 ; Cl, 41,9 ; Py, 23,0. — Calc. : Sn, 35,0 ; Cl, 41,8 ; Py, 23,2.

Conclusions. — En raison de la tendance très marquée que présente le tétrachlorure d'étain à donner des composés d'addition, du type donneur-accepteur, il est impossible d'obtenir les alcoxydes de l'étain par la méthode à la pyridine, le tétrachlorure d'étain ayant davantage tendance à s'unir à la pyridine qu'à réagir avec l'alcool.

C. — Méthode aux alcoolates.

Alcoolate de sodium. — Meerwein a publié, en 1936, une méthode de préparation du tétraéthoxyde d'étain qui consiste à traiter en présence d'un excès d'alcool l'éthylate de sodium par le tétrachlorure d'étain. En 1937, par contre, il publie un mémoire sur la décomposition du même tétraéthoxyde d'étain dans les mêmes conditions. Il aurait préparé $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ et $\text{Sn}(\text{OEt})_6\text{HNa}$. Thiessen et Koerner ont obtenu par cette méthode $\text{Sn}(\text{OEt})_4 \cdot 2 \text{EtOH}$ et récemment Bradley et Wardlaw ont préparé $\text{Sn}_2(\text{OEt})_9\text{Na}$. En ce qui nous concerne nous avons fait réagir sur l'alcoolate de sodium des quantités de tétrachlorure d'étain correspondant aux produits de la réaction annoncés par les différents auteurs en faisant, de plus, varier les conditions expérimentales. Nous avons bien obtenu le précipité de chlorure de sodium attendu, mais mélangé presque toujours à de l'oxyde d'étain, ainsi qu'on peut le voir en faisant un spectre de rayons X sur le précipité. Dans tous les cas, on aboutit à des produits dont la teneur en étain s'écarte plus ou moins de celle de l'alcoxyde et qui, de plus, contiennent des quantités notables de chlore et de sodium.

Partie expérimentale. — Les réactifs sont utilisés successivement dans les proportions correspondant aux trois schémas réactionnels ci-dessous :



I. — 4,6 g de sodium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool, puis quand la réaction est terminée, on évapore l'alcool. On ajoute alors 50 cm³ de benzène puis 13 g de tétrachlorure d'étain dissous dans 50 cm³ de benzène. On laisse réagir deux heures en agitant et on filtre le chlorure de sodium (11 g), puis on évapore la solution obtenue, ce qui donne un solide blanc (14 g).

II. — 4 g de sodium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool. On opère comme ci-dessus et on ajoute à l'alcoolate obtenu 10,3 g de tétrachlorure d'étain en solution dans le benzène. Après filtration du précipité (11 g) on obtient par évaporation un solide blanc amorphe (9 g).

III. — 4,6 g de sodium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool. On évapore l'excès d'alcool puis on en rajoute la quantité juste nécessaire (1,84 g). On introduit alors 10,4 g de tétrachlorure d'étain en solution dans le benzène. En opérant comme ci-dessus, on obtient 10 g de précipité et la solution laisse par évaporation 10 g de résidu.

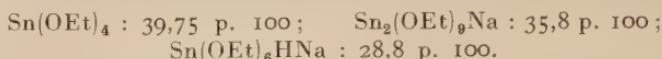
IV. — Les mêmes essais sont repris avec chauffage sous reflux pendant deux heures.

Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau I. La colonne de gauche porte sur les produits obtenus en effectuant la réaction à froid, celle de droite sur les produits obtenus en opérant sous reflux. La première ligne donne la composition du produit obtenu par évaporation de la solution, la deuxième celle du précipité qui se forme.

TABLEAU I

	A froid			Sous reflux		
	P. 100 Sn	P. 100 Cl	P. 100 Na	P. 100 Sn	P. 100 Cl	P. 100 Na
I	39,65	10,2	1,7	41,2	9,85	2,44
	1,67	53,8	38,0	1,0	59,6	39,0
II	39,0	11,2	1,37	40,2	24,4	13,4
	11,0	45,0	39,5	12,75	41,0	26,0
III	38,1	10,8	12,0	37,9	15,8	14,0
	12,2	49,9	35,0	13,8	39,1	21,0

Rappelons les teneurs en étain des différents produits possibles :



On constate qu'aucune des réactions n'a conduit au produit attendu. Les produits obtenus contiennent des quantités notables de chlore et de sodium. Donc la méthode à l'alcoolate de sodium nous paraît impropre à la préparation des alcoxydes de l'étain.

2^o Alcoolates de lithium et de potassium. — Seul l'alcoolate de sodium avait jusqu'alors été utilisé pour cette préparation. Il nous a paru intéressant d'essayer d'autres alcoolates en particulier l'éthylate de potassium et l'éthylate de lithium. Dans les deux cas, pas plus qu'avec l'éthylate de sodium nous n'avons obtenu l'éthoxyde. L'éthylate de lithium présente de plus l'inconvénient que le chlorure est soluble dans l'alcool, même en présence de quantités importantes de benzène. On a dû évaporer le mélange et essayer d'en « sortir » l'alcoxyde en le transformant en alcoxyde amylique tertiaire distillable, opération qui s'est soldée par un échec.

Partie expérimentale. — I. — 9,7 g de potassium sont dissous dans 100 cm³ d'alcool. On y ajoute 16,2 g de tétrachlorure d'étain. Il se forme un précipité blanc identifié par les rayons X comme étant du chlorure de potassium. On décante le précipité et on évapore la solution. On obtient 15 g d'un solide amorphe jaunâtre (Sn : 41,1 p. 100 ; Cl : 5,6 p. 100).

II. — 7 g de lithium sont dissous dans 250 cm³ d'alcool, puis on ajoute 65 g de tétrachlorure d'étain, en solution dans 100 cm³ de benzène. Il ne se forme aucun précipité. On évapore le tout, et on obtient un solide brunâtre où les rayons X permettent de déceler le chlorure de lithium. On ajoute alors 90 g d'alcool amylique tertiaire et on porte le mélange obtenu dans un bain d'huile maintenu à une température telle qu'il se produise une lente distillation. On constate par chromatographie en phase vapeur le départ d'une quantité d'alcool éthylique légèrement inférieure à ce que l'on pouvait attendre. On obtient un mélange brun pâteux d'où on peut, sous 0,3 mm de mercure et à 130° C, distiller quelques gouttes d'un liquide jaune brun, en quantité insuffisante pour faire une identification complète, mais qui contient 26,3 p. 100 d'étain, ce qui est peu différent de la teneur en étain de l'alcoxyde amylique tertiaire : 25,5 p. 100.

3^o Alcoolates d'alcools supérieurs. — L'action directe du tétrachlorure d'étain sur les alcools tertiaires conduit totalement à la

formation du chlorure d'alcoyle correspondant. Étant donné le grand intérêt présenté par les alcoxydes tertiaires, nous avons essayé de remplacer l'alcool par l'alcoolate de sodium correspondant. L'alcool utilisé était l'alcool amylique tertiaire séché par distillation sur du calcium (¹⁶). L'alcoolate était préparé suivant la recette proposée par Mackensie (¹⁷). Nous n'avons pas obtenu l'alcoxyde.

4^o Méthodes utilisant un excès d'alcoolate. — Bradley et Wardlaw ont décrit la méthode suivante :



Le composé $\text{Sn}_2(\text{OEt})_9\text{Na}$ était obtenu par action d'un excès d'éthylate de sodium sur le tétrachlorure d'étain. Nous avons donc essayé de reprendre l'action des alcoolates sur le tétrachlorure d'étain, en utilisant ceux-ci en large excès et en détruisant l'excès d'alcoolate par addition d'une quantité d'acide chlorhydrique, en solution dans le benzène, correspondant à l'excès d'alcoolate. Il y a d'abord formation du chlorure alcalin, qui précipite dans le cas du sodium et du potassium, qui reste en solution dans le cas du lithium ; puis par addition de l'acide chlorhydrique il se forme à nouveau du chlorure que l'on peut identifier par son spectre de rayons X. Dans le cas du lithium on opère comme ci-dessus 2^o, II. Dans aucun cas nous n'avons obtenu d'alcoxyde.

5^o Préparation du dialcoolate de tétraéthoxyde d'étain. — Si l'action du tétrachlorure d'étain sur les alcoolates ne nous a pas permis de préparer les alcoxydes de l'étain, il est néanmoins possible, par cette méthode, d'obtenir le composé : $\text{Sn}(\text{OEt})_4$, 2 EtOH qui est un intermédiaire commode pour préparer ces alcoxydes. Ce produit a été obtenu pour la première fois par Thiessen et Koerner (¹⁸). On fait réagir l'éthylate de sodium sur un mélange d'alcool et de tétrachlorure d'étain. En respectant des conditions expérimentales très strictes on peut faire cristalliser le composé d'addition $\text{Sn}(\text{OEt})_4$, 2 EtOH que nous appellerons diéthylate de tétraéthoxyde d'étain. Il est à rapprocher de $\text{Sn}(\text{Pr}_i\text{O})_4 \cdot \text{Pr}_i\text{OH}$ que l'on obtient par refroidissement d'une solution de stannate d'isopropyle dans l'alcool isopropylique.

Partie expérimentale. — On prépare une solution de tétrachlorure d'étain dans l'alcool, à l'aide de 50 cm³ de tétrachlorure d'étain

(¹⁶) P. M. GINNINGS et R. BAUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1111.

(¹⁷) J. E. MACKENSIE, *J. Chem. Soc.*, 1933, **421**, 1697.

et de 156 cm³ d'alcool. On observe des fumées blanches, puis la démixtion du mélange réactionnel, avec apparition d'une couche dense, qui disparaît peu à peu, pour faire place à des cristaux incolores, dont l'analyse montre qu'il s'agit du composé d'addition SnCl₄. 2 EtOH. On ajoute alors lentement juste assez d'alcool pour redissoudre ces cristaux. Puis on ajoute à la solution obtenue une solution d'alcoolate de sodium préparée à partir de 39,6 g de sodium et 720 cm³ d'alcool éthylique. Il apparaît immédiatement un précipité dont l'examen aux rayons X montre qu'il s'agit de chlorure de sodium. On fait bouillir le mélange pendant 12 heures, ce qui achève la réaction et agglomère le précipité. On opère dans un ballon à trois cols, portant sur l'un une plaque filtrante. Il suffit d'y adapter un récepteur et de le basculer pour filtrer le mélange sans aucun transvasement. La filtration s'effectue à chaud, en utilisant comme récepteur une fiole à succion munie sur sa tubulure latérale d'une plaque filtrante. Après refroidissement et cristallisation, on adapte comme récepteur une deuxième fiole identique à la première et on filtre. On obtient de beaux cristaux incolores. La liqueur-mère est évaporée à moitié, et en refroidissant on obtient encore une certaine quantité de produit.

Anal. : SnCl₄.2 EtOH : Mes. p. 100 : Sn, 33,7 ; Cl, 40,0 ; OR, 26,2. — Calc. : Sn, 33,8 ; Cl, 40,3 ; OR, 25,5.

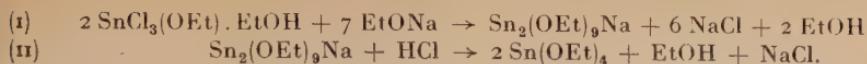
Sn(OEt)₄.2 EtOH : Mes. p. 100 : Sn, 30,2 ; OR, 69,2. — Calc. : Sn, 30,4 ; OR, 69,6.

Préparation directe de l'isopropylate de tétraisopropoxyde d'étain. — La méthode est identique à celle utilisée pour préparer le diéthylate de tétraéthoxyde d'étain, pourtant il y a une petite difficulté résultant de la faible solubilité à froid de l'isopropylate de sodium dans l'alcool isopropylique ; ceci oblige à utiliser des quantités d'alcool beaucoup plus importantes (12 moles d'alcool pour un atome-gramme de sodium). La quantité d'alcool en excès est suffisante pour dissoudre tout l'isopropylate, qui d'ailleurs paraît plus soluble que le diéthylate de tétraéthoxyde d'étain. Il est nécessaire de réduire la solution obtenue au quart de son volume, par distillation, avant de refroidir le mélange. On obtient alors des cristaux incolores de Sn(Pr_iO)₄.Pr_iOH.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 28,6 ; OR, 71,4. — Calc. : Sn, 28,7 ; OR, 71,1.

D. — Méthodes utilisant SnCl₃(OEt).EtOH comme produit de départ.

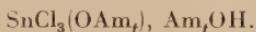
1^o Par action de l'alcoolate de sodium. — Cette méthode a été proposée par Bradley et Wardlaw et repose sur les réactions suivantes :



$\text{SnCl}_3(\text{OEt}) \cdot \text{EtOH}$ qui est obtenu par action directe du tétrachlorure d'étain sur l'alcool éthylique est un excellent produit de départ car il est facile à préparer et à purifier par recristallisation (voir première partie, A). Nous avons essayé d'utiliser cette suite de réactions mais si, lors de la réaction (I), nous avons bien obtenu un précipité de chlorure de sodium, par évaporation de la solution surnageante nous avons obtenu un solide blanc amorphe, qui ne correspond pas à la formule indiquée :

Anal. : Mes. p. 100 ; Sn, 45 ; Na, 3,46 ; Cl, 2,22. — Calc. : Sn, 35,7 ; Na, 3,45 ; Cl, 0.

Le produit de la réaction est donc bien plus riche en étain que ne l'indique la formule $\text{Sn}_2(\text{OEt})_9\text{Na}$. Nous avons néanmoins soumis ce produit à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et nous avons obtenu un précipité dont nous avons vérifié par son spectre de rayons X qu'il s'agissait bien de chlorure de sodium. Si on évapore la solution surnageante on obtient un solide blanc qui devrait contenir l'éthoxyde. Nous l'avons traité par de l'alcool amylique tertiaire pour obtenir l'alcoxyde amylique tertiaire. Nous avons effectivement obtenu un produit distillable à 80°C sous 0,02 mm de mercure mais l'analyse lui fait attribuer la formule :



Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 29,7 ; Cl, 26,7. — Calc. : Sn, 29,2 ; Cl, 26,0.

Donc un barbotage d'acide chlorhydrique n'aboutit pas seulement à l'élimination de l'atome de sodium, mais aussi au remplacement d'une partie des groupes alcoxy par des atomes de chlore. Cette propriété des groupes alcoxy des alcoxydes de pouvoir être remplacés par des atomes d'halogène sous l'action des hydracides correspondants a d'ailleurs été signalée à propos des alcoxydes du titane et du zirconium (18).

2° Par action des alcoolates de potassium et de lithium. — Nous avons essayé de mettre en jeu cette réaction à l'aide des alcoolates de potassium et de lithium suivant le même principe, à ceci près que dans le cas de l'éthylate de lithium le chlorure est soluble, on le laisse dans le mélange et on opère comme il a été dit plus haut (C, 2°). Dans le cas du potassium les résultats sont identiques à ce qui a été dit pour le sodium. Dans le cas du lithium, nous avons pu

(18) R. C. MEDROTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 1955, **32**, 759.

obtenir, avec un très mauvais rendement, de l'alcoxyde amylique tertiaire en suivant le mode opératoire suivant :

3,5 g de lithium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool. On y ajoute 45,2 g de SnCl₃(OEt), EtOH en solution dans le benzène et on chauffe sous reflux pendant deux heures. On évapore, reprend par le benzène, et on ajoute la quantité voulue d'acide chlorhydrique en solution dans le benzène pour rendre la solution acide à la phénol-phtaléine. Il précipite un peu de chlorure que l'on filtre, puis on évapore et traite le tout par de l'alcool amylique tertiaire en excès. On distille doucement et on peut constater par chromatographie en phase vapeur le départ d'alcool éthylique. Quand il ne part plus d'alcool éthylique on évapore sous 15 mm, puis sous 0,3 mm on constate qu'il distille à 130° environ un liquide jaune-rouge (2,5 cm³) dont la composition est conforme à la formule Sn(OAm_t)₄.

(Mes. p. 100 : Sn, 25,2. — Calc. : Sn, 25,5).

En conclusion, il ne nous a pas été possible de préparer des quantités notables d'alcoxydes de l'étain à partir du composé SnCl₃(OEt).EtOH.

E. — Méthode à l'ammoniac.

Cette méthode a été employée pour la première fois, pour préparer les alcoxydes du titane en 1937 (¹²). Elle consiste à fixer l'acide chlorhydrique formé dans la première étape de la réaction en faisant barboter de l'ammoniac dans le milieu réactionnel. Il se forme alors un précipité de chlorure d'ammonium, qui malheureusement a un aspect gélatineux qui le rend souvent infiltrable. Toutefois en utilisant l'appareil décrit ci-dessous on arrive à éviter le colmatage du filtre. On obtient alors une solution légèrement jaune, qui par évaporation donne un solide blanc, amorphe, très soluble dans les solvants habituels. Nous avons ainsi préparé les alcoxydes dérivés des alcools : méthylique, éthylique, *n*-propyle, *n*-butylique et isopropyle.

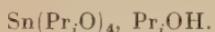
Pour contrôler la pureté de ces produits il est impossible de faire appel au dosage du carbone et de l'hydrogène, par la méthode de combustion à l'oxyde de cuivre. La combustion est en effet toujours incomplète dans des proportions qui ne sont pas reproducibles ; le même phénomène a été constaté à propos des alcoxydes du titane. Nous avons été obligé de doser les groupes alcoxy par oxydation argento-sulfochromique (voir partie analytique). Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau II.

Aucun de ces produits n'est distillable, même sous une pression de 0,01 mm de mercure et il n'a pas été possible de les recristal-

TABLEAU II

	P. 100 Sn		P. 100 OR		Rendement
	Mes.	Théor.	Mes.	Théor.	P. 100
$\text{Sn}(\text{OMe})_4$	49,5	49,1	50,2	51,0	50
$\text{Sn}(\text{OEt})_4$	39,6	39,8	60,0	60,25	70
$\text{Sn}(\text{OPr}_n)_4$	33,6	33,55	66,0	66,45	75
$\text{Sn}(\text{OPr}_i)_4$	33,7	33,55	65,8	66,45	60
$\text{Sn}(\text{OBu})_4$	29,0	28,9	69,5	71,1	65
$\text{Sn}(\text{OPr}_i)_4, \text{Pr}_i\text{OH}$	28,5	28,7	71,3	71,3	—

liser sauf dans un cas : si on essaie de recristalliser le tétra-isopropoxyde d'étain dans l'alcool isopropylique on obtient par refroidissement par le mélange acétone-carboglace, un solide blanc cristallisé, auquel l'analyse fait attribuer la formule :



Si on essaie de distiller ce produit sous 0,01 mm de mercure, il part de l'alcool puis, vers 150° C, il y a distillation avec décomposition. On obtient un liquide jaune-rouge dont l'analyse montre que sa composition est celle du tétraisopropoxyde d'étain. Si on y ajoute de l'alcool isopropylique, il se solidifie et redonne le produit de départ. Nous avons pu faire sur le distillat une mesure de masse moléculaire qui montre qu'on a affaire au monomère, alors que le téraisopropoxyde obtenu directement était trimère. Cette différence tient sans doute au mode d'obtention : le premier à chaud, par distillation, le deuxième à la température ordinaire, par évaporation d'une solution (voir 2^e partie, B : Complexité moléculaire).

Partie expérimentale. — **PREMIÈRE MÉTHODE.** — En raison de l'extrême sensibilité des alcoxydes de l'étain à l'humidité atmosphérique, nous avons étudié un montage (fig. 1) qui permette de réaliser toutes les opérations que nécessite la préparation, sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir l'appareil.

Dans une première opération l'appareil est séché en le faisant traverser par un courant d'air chaud et sec. On introduit alors par l'ampoule à brome (1), l'alcool et le benzène. On ouvre alors le robinet (2) et on distille environ 1/5 du mélange, ce qui a pour effet d'éliminer les dernières traces d'eau. On n'arrête la distillation que lorsque le distillat ne contient plus d'eau, ce que l'on peut vérifier

à l'éthylate d'aluminium, sur une partie prélevée grâce au robinet à trois voies (3). On refroidit alors le ballon B avec un mélange glace-sel et quand le mélange est bien froid, ce que l'on peut constater par le début de congélation du benzène, on introduit lentement par l'ampoule à brome (4) du tétrachlorure d'étain, en continuant à refroidir soigneusement. Quand tout le tétrachlorure a été ajouté, on laisse reposer une heure, puis on ouvre le robinet (5) et on aspire en (6) ; le mélange passe dans la fiole F. On ferme alors (5) et par (7) on fait passer un lent courant d'ammoniac séché sur une colonne de potasse, tout en refroidissant énergiquement la fiole F, jusqu'à ce qu'un peu du mélange prélevé

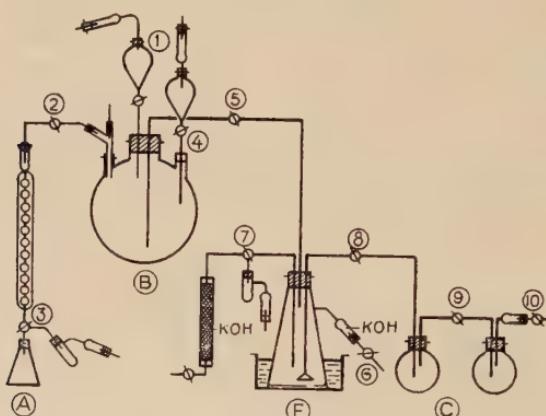


Fig. 1. — Montage utilisé pour la préparation des alcoxydes stanniques par la méthode à l'ammoniac.

par le robinet à trois voies (7) donne une réaction alcaline à la phénolphtaléine. Quand ceci est réalisé, le chlorure d'ammonium ayant précipité, on ouvre (8) et (9) et on aspire en (10). Le liquide qui contient en solution le tétraéthoxyde passe, à travers la plaque filtrante, dans le ballon C. A ce moment, on ferme (8) et on continue à aspirer par (10), ce qui a pour résultat d'évaporer la solution. Il reste l'alcoxyde, solide blanc, soluble dans les solvants organiques, amorphe au microscope et aux rayons X.

DEUXIÈME MÉTHODE. — L'appareillage est représenté sans équivoque par la figure 2. Cette méthode est particulièrement avantageuse lorsqu'on ne veut préparer que de petites quantités d'alcoxyde. Ce qui est souvent le cas puisque, de toute façon, il est quasi impossible de conserver ces produits. Dans une première opération, la fiole (F) est munie d'une ampoule à brome, ce qui permet de réaliser la première partie de la réaction. Puis on enlève celle-ci

et on la remplace par le tube plongeur (T) qui permet de faire passer un courant d'ammoniac dans le mélange. Pour effectuer la filtration, il suffit de faire un léger vide en (V) et de basculer l'appareil. Ce procédé nous a donné entière satisfaction.

Rendements. — Cette méthode, à l'ammoniac, a été appliquée avec succès aux alcoxydes dérivés des alcools : méthylque, éthylique, propylique normal, butylique normal et isopropylique, avec des rendements satisfaisants (tableau II).

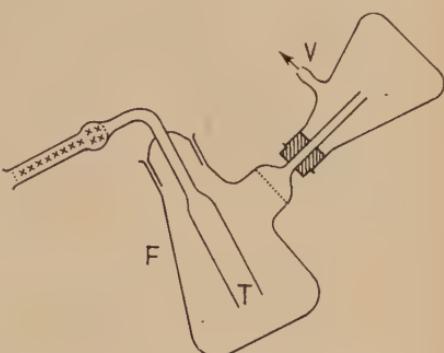


Fig. 2. — Montage simplifié, pour la préparation, en petite quantité, des alcoxydes stanniques.

Cas des alcools supérieurs. —

Nous avons essayé d'utiliser cette méthode pour préparer les alcoxydes dérivant des alcools supérieurs ; mais ces essais ont échoué. En effet, le précipité qui se forme contient de l'étain, sans doute sous forme d'oxyde stannique ou du complexe $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$. De plus, lorsqu'on évapore la solution, au lieu d'abandonner un solide, celle-ci devient de plus en plus visqueuse et conduit finalement à un solide vitreux jaune, dont la teneur en étain est nettement supérieure à celle de l'alcoxyde. Cette teneur en étain dépend d'ailleurs des conditions dans lesquelles a été faite l'évaporation. Ce solide contient en outre du chlore et de l'azote en proportions variables. Deux hypothèses étaient possibles :

— L'alcoxyde ne se forme pas.

— L'alcoxyde se forme, mais il n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcool et se décompose lors de l'évaporation. Nous avons commencé par refroidir plus énergiquement le mélange en réaction, des échauffements locaux pouvant être responsables de la décomposition. Ceci n'a en rien modifié le résultat précédent. Afin de nous assurer que l'alcoxyde n'était pas le liquide très visqueux que l'on observait au cours de l'évaporation, nous avons suivi la perte de poids, lors de l'évaporation, sous une pression constante de 0,1 mm de mercure. La courbe (fig. 3) est d'allure asymptotique normale, sans palier et ne se stabilise que lorsqu'on a obtenu un solide sec.

Nous avions pensé qu'en abaissant la température d'évaporation, si l'échec de la préparation était dû à une décomposition, nous pourrions éviter celle-ci. Nous avons fait deux séries d'essais, l'une avec l'alcool butylique secondaire, l'autre avec l'alcool isobutylique.

Quatre échantillons de la solution obtenue ont été évaporés simultanément à la même pression (0,1 mm Hg) à 20°, 40°, 60°, 80° C, l'évaporation étant suivie par pesée jusqu'à constance de poids. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

En examinant ces résultats, il semble bien qu'à une température supérieure à 40° C, le produit obtenu soit différent de celui obtenu à basse température. Par contre, si la température dépasse 60° C, le produit obtenu reste le même. Si on prend alors un produit obtenu à 20° C et qu'on le chauffe à 40° C, il y a dans le cas de l'alcool

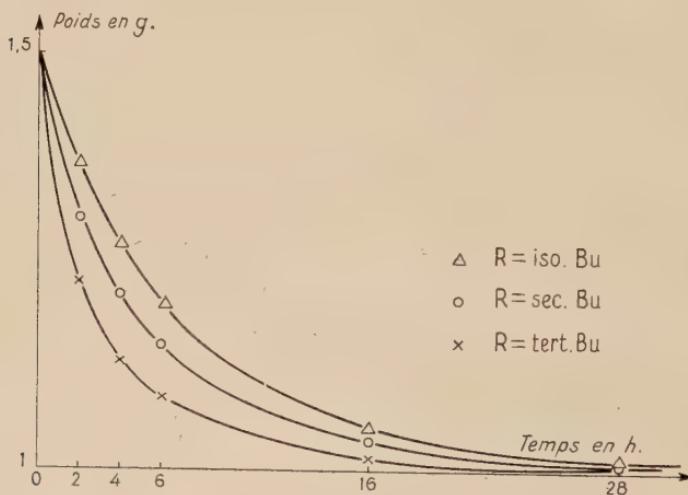


Fig. 3. — Courbes d'évaporation des solutions obtenues en préparant les alcoxydes butyliques par la méthode à l'ammoniac.

isobutylique passage à un produit plus condensé, alors que dans le cas de l'alcool butylique secondaire on ne constate pas d'évolution. Donc il est probable que la décomposition se fait plus facilement en solution que quand le produit est sec. Dans le premier cas la perte de poids est en accord avec l'augmentation des teneurs en chlore, étain et azote. Donc il semble bien qu'une décomposition intervienne mais il n'est pas sûr pour autant que la solution contienne au départ l'alcoxyde. Nous avons fait appel aux rayons X pour essayer de voir s'il y avait une différence dans la nature du précipité formé lors de deux essais de préparation, l'un couronné de succès (alcool butylique normal), l'autre qui s'est soldé par un échec (alcool butylique secondaire) aucune différence n'est apparue dans les clichés, seul le chlorure d'ammonium est visible. Il est donc probable que la réaction conduisant à l'alcoxyde a bien lieu,

mais que celui-ci continue à évoluer vers des produits plus condensés. La méthode à l'ammoniac ne permet donc de préparer que les premiers termes de la série des alcoxydes de l'étain tétravalent.

TABLEAU III

Température d'évaporation	P. 100 Sn	P. 100 Cl	P. 100 N
<i>1° Alcool isobutylique</i>			
20° C.	31,9	4,6	1,06
40° C.	39,6	5,5	1,17
20° + 40° C.	31,9	4,5	1,1
<i>2° Alcool butylique secondaire</i>			
20° C.	31,7	2,65	3,0
40° C.	35,8	2,80	4,03
60° C.	39,2	3,0	4,28
80° C.	39,2	3,17	4,45
20° + 40° C.	37,7	3,1	4,5

F. — Méthode à l'ammoniac liquide.

Au lieu d'opérer en solution dans le benzène et de précipiter le chlorure d'ammonium par barbotage d'ammoniac, on peut opérer de la manière suivante : on mélange le tétrachlorure et l'alcool dans des proportions convenables, puis on introduit ce mélange préalablement refroidi dans de l'ammoniac liquide. Le chlorure d'ammonium est soluble dans l'ammoniac liquide ; c'est l'alcoxyde qui doit précipiter, du moins c'est ce que nous espérions en nous fondant sur des résultats obtenus en Amérique avec le titane (19). En fait, le précipité que nous avons obtenu n'est pas un produit pur, il se forme en particulier le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3$, visible aux rayons X. Cette méthode de préparation n'est donc pas applicable aux alcoxydes de l'étain.

G. — Préparation des alcoxydes par alcoolysse.

Pour tous les alcoxydes préparés antérieurement il avait été possible de passer de l'un à l'autre, en utilisant la réaction suivante :



(19) D. F. HERMAN, Brevets U. S. 2 654 770, 6 octobre 1953 et 2 655 523, 13 octobre 1953.

Cette réaction étant toujours possible et totale à condition d'utiliser un large excès de l'alcool que l'on veut faire entrer dans l'alcoxyde. Il est probable que lorsqu'on dissout un alcoxyde dérivant d'un alcool dans un autre alcool, il se fait un équilibre entre les deux alcoxydes, les deux alcools, et les différents alcoxydes mixtes possibles contenant les deux groupes alcoxy. Si on déplace cet équilibre par élimination de l'alcool libéré, à mesure de sa formation, il y a possibilité de substitution totale. Cette élimination peut se faire :

— Par simple distillation, ce qui exige que l'alcool correspondant à l'alcoxyde initial soit le plus volatil.

— Par entraînement azéotropique : on peut ainsi éliminer les premiers termes de la série normale par ceux plus volatils de la série ramifiée.

— Par un très grand excès de l'alcool à substituer : par exemple on ajoute l'alcool, chauffe une heure, puis on évapore brutalement sous vide : ce qui s'était formé d'alcool le moins volatil est entraîné par l'alcool volatil ; puis on rajoute de l'alcool et on recommence jusqu'à ce que la réaction soit totale. La réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse.

Les produits de départ pour l'application de cette méthode étaient : l'éthoxyde, le diéthylate de tétraéthoxyde et l'isopropylate de tétraisopropoxyde. Ces derniers présentent l'avantage de pouvoir être facilement purifiés par recristallisation dans l'alcool correspondant. Le plus facile à préparer étant le diéthylate de tétraéthoxyde, c'est ce dernier que nous avons utilisé le plus souvent, bien qu'il présente l'inconvénient d'être très stable et de ne s'alcoolyser facilement que par les alcools à point d'ébullition élevé. Par exemple, avec l'alcool isoamylique à 120° C, la réaction est terminée en 6 heures tandis qu'avec l'alcool amylique tertiaire, on ne peut pas chauffer à plus de 80° C et la réaction n'est pas terminée au bout de 36 heures. Même en élevant la température de la réaction en utilisant un reflux important, jusque vers 140° C, la réaction n'est jamais complète et ne se termine que lorsqu'on distille l'alcoxyde formé. Nous avons surtout utilisé la réaction d'alcoolyse dans le sens de l'augmentation de la longueur du radical alcoyle, mais elle peut se faire dans l'autre sens avec une technique appropriée (voir partie expérimentale). Nous avons préparé ainsi à partir du tétraéthoxyde d'étain le tétraamyloxyde tertiaire, à partir du diéthylate de tétraéthoxyde les alcoxydes : amylique, isoamylique, amylique secondaire, hexylique, hexylique secondaire, cyclohexylique, phénylique, heptylique, heptylique secondaire et octylique, et, à partir de l'isopropylate de tétraisopropoxyde, l'alcoxyde dérivant du triéthylcarbinol. Nous donnerons dans la partie expérimen-

tale le mode opératoire utilisé pour trois alcoxydes, préparés chacun par une des trois méthodes précédentes.

Partie expérimentale. — I. — Alcoxyde amylique tertiaire : on dissout 30 g de stannate d'éthyle dans 100 cm³ de benzène, puis on ajoute 35,3 g d'alcool amylique tertiaire. On place le mélange dans un bain d'huile dont la température est contrôlée automatiquement. On élève progressivement la température et on la fixe quand les premières gouttes d'alcool éthylique commencent à distiller. On chauffe ainsi pendant 24 heures, en contrôlant la composition du distillat par chromatographie en phase vapeur. Au bout de 24 heures, il ne part plus d'alcool éthylique. On évapore sous vide ce qu'il en reste, puis on essaie de distiller. Il distille aux environs de 130° C; sous 0,3 mm de Hg, à peu près 2 g d'un liquide jaune-rouge. Il reste dans le ballon à distiller un important résidu jaune brun (16 g) dont la teneur en étain est 65 p. 100, le rendement est très faible.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 25,2 ; M, 478 ± 12. — Calc. : Sn, 25,5 ; M, 467.

II. — On dissout 16 g du composé $\text{Sn}(\text{OPr}_i)_4 \cdot \text{Pr}_i\text{OH}$ dans 150 cm³ de benzène et 18 g de triéthyl-carbinol. On place le tout dans un bain d'huile et on opère comme ci-dessus. On obtient au bout de 24 heures un liquide très visqueux jaune-rouge, dont la teneur en étain et la masse moléculaire sont en accord avec la formule $\text{Sn(OEt}_3\text{C})_4$.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 20,0 ; M, 586 ± 14. — Calc. : Sn, 20,5 ; M, 579.

On essaie de distiller cet alcoxyde sous 0,3 mm Hg à 135° C environ, il passe un liquide jaune mais qui ne contient pas d'étain. Par contre, on constate que les pièges contiennent une quantité notable de produits liquides. L'alcoxyde qui s'était formé s'est donc décomposé.

Remarque. — La distillation de l'alcoxyde amylique tertiaire s'accompagne également de décomposition, car on recueille dans les pièges : de l'alcool amylique tertiaire, de la méthyl-éthylcétone, de l'acétone, du méthyl-2-butène et des traces d'eau ; l'alcool représentant 90 p. 100 du mélange. L'identification de ces produits est faite par chromatographie en phase vapeur.

Dans le cas de l'alcoxyde dérivé du triéthyl-carbinol on trouve dans les pièges : du triéthyl-carbinol, de la diéthyl-cétone, du 3-éthyl-2-pentène, et un peu d'eau. L'alcool représente à peu près 60 p. 100 du mélange.

III. — On introduit 15 g de diéthylate de tétraéthoxyde d'étain dans un ballon Claisen. On y ajoute 50 cm³ d'alcool isoamylique. On

porte le tout à 120°, quand il ne part plus d'alcool (au bout de 6 heures environ) on laisse refroidir ; on observe la cristallisation d'un solide qui répond à la formule :



Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 21,0 ; OR, 76,6. — Calc. : Sn, 21,5 ; OR, 78,4.

On essaie alors de distiller le mélange sous 2,5 mm Hg, on constate au début le départ de l'alcool en excès puis il reste le solide qui vers 100° devient pâteux et se transforme en un liquide brun tandis qu'il distille encore de l'alcool. En continuant à chauffer on observe vers 204° sous 2,5 mm Hg la distillation d'un liquide visqueux jaune qui est le stannate d'isoamyle.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 25,0 ; OR, 76,0. — Calc. : Sn, 25,5 ; OR, 74,5.

A 15 g de diéthylate de stannate d'éthyle on ajoute 75 cm³ d'alcool amylique tertiaire ; on chauffe sous un reflux important, la température du mélange monte jusqu'à 150° ; on recueille des fractions du distillat et on les analyse par chromatographie en phase vapeur. On arrête la réaction quand il ne part plus d'alcool éthylique. On procède alors à la distillation de l'alcool amylique tertiaire en excès puis au dégazage. La teneur en étain du produit obtenu (26 p. 100) est un peu forte. En raison de la température élevée à laquelle la réaction a été conduite il y a sans doute eu une légère décomposition. On distille alors l'alcoxyde et on obtient un produit rouge brun très visqueux.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 25,0 ; M, 476 ± 11. — Calc. : Sn, 25,5 ; M, 467.

La distillation s'accompagne de décomposition et il reste un important résidu brunâtre dont la teneur en étain est de 60 p. 100.

La méthode par alcoolyse nous a donc permis de préparer toute une série d'alcoxydes (²⁰) à partir d'un petit nombre de produits de départ facilement accessibles.

Conclusion. — Nous avons préparé par la méthode à l'ammoniac les alcoxydes de l'étain tétravalent dérivés des alcools : méthyllique, éthylique, propylique, isopropylique et butylique normal. Dans la série normale, nous avons préparé, par alcoolyse, tous les alcoxydes jusqu'au terme octylique. Parmi ceux-ci les alcoxydes amylique, hexylique, heptylique et octylique sont distillables. En ce qui concerne les alcools à chaîne ramifiée, nous avons obtenu par alcoolyse les alcoxydes dérivés des alcools suivants : isopropylique, isoamylle, amylique secondaire 2, amylique secondaire 3, amylique ter-

(²⁰) J.-C. MAIRE, C. R., 1960, 251, 1292.

tiaire ; hexylique secondaire 2, heptylique secondaire 3, ainsi que du triéthylcarbinol. A l'exception de ce dernier, ils sont tous distillables et monomères. Nous avons pu obtenir en outre les alcoxydes dérivés du phénol et du cyclohexanol ; ils ne sont pas distillables. A l'époque où nous avons annoncé la préparation des premiers de ces alcoxydes⁽²¹⁾, seul l'alcoxyde éthylique était connu. Les alcoxydes amylique normal, hexylique normal, heptylique normal, octylique normal, isoamylique, amyliques secondaires, hexylique secondaire 2, heptylique secondaire 3, cyclohexylique et phénylique, n'ont fait à ce jour l'objet d'aucun autre travail.

DEUXIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV

A. — Généralités.

La plupart des auteurs qui ont travaillé sur les alcoxydes se sont contentés de les préparer. C'est dans quelques cas seulement (antimoine et arsenic trivalents), que l'étude des propriétés a été abordée. Les propriétés générales des alcoxydes sont les suivantes :

1^o Propriétés physiques. — On a surtout étudié la température d'ébullition et la masse moléculaire. En général, ce sont des composés associés, la molécule n'est pas simple et nous verrons ce qui en résulte pour le comportement ébullioscopique et la température d'ébullition de ces composés à propos des masses moléculaires mesurées. En dehors de ces propriétés, on peut signaler que Bradley et Wardlaw⁽²²⁾ ont étudié le parachor des alcoxydes du germanium et du titane. Différents auteurs ont étudié la densité, l'indice de réfraction et la constante diélectrique des alcoxydes du silicium. Deluzarche a étudié la réfractivité moléculaire des alcoxydes du titane⁽²³⁾.

2^o Propriétés chimiques. — En ce qui concerne les propriétés chimiques, on peut dire que ces composés possèdent des propriétés

⁽²¹⁾ A. MAILLARD, A. DELUZARCHE et J.-C. MARIE, *Bull. Soc. Chem.*, 1957, 989.

⁽²²⁾ D. C. BRADLEY, C. A. PREVEDOVA, M. D. SWANWICK et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1010.

⁽²³⁾ A. DELUZARCHE, *C. R.*, 1954, 239, 1489.

d'éthers-sels d'un acide minéral faible et d'un alcool. Les groupes alcoxy peuvent être remplacés par un grand nombre de radicaux monovalents :

— On peut remplacer successivement chacun des groupes alcoxy par un atome d'halogène, par action des hydracides, des halogénures d'acides, de l'halogénure métallique correspondant ou des halogénures d'alcoyles.

— L'action des organo-magnésiens mixtes permet de remplacer par un groupe alcoyle, un ou plusieurs groupes alcoxy.

— On peut effectuer le remplacement du groupe alcoxy par un autre groupe alcoxy, par simple échange d'alcool ou par action d'un ester.

Enfin ces produits peuvent subir les réactions destructives d'hydrolyse et de thermolyse.

Nous avons seulement étudié : l'hydrolyse, la thermolyse, l'alcoolyse, l'action des organo-magnésiens mixtes et, dans le cas particulier du tétraéthoxyde, l'action du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoyle.

B. — Propriétés physiques.

I^o Association. — Nous commencerons par voir d'une façon générale de quoi dépend le degré d'association et comment il influe sur les propriétés physiques.

On obtient des renseignements sur le degré d'association en mesurant la masse moléculaire par ébullioscopie. Le résultat d'une telle mesure dépend de plusieurs facteurs dont certains sont liés à la méthode de mesure. Il dépend en premier lieu du degré d'association réel et en deuxième lieu des conditions expérimentales. Le degré d'association réel dépend :

- de la longueur du radical alcoyle,
- de la ramifications du radical,
- du rayon de covalence du métal.

C'est un résultat valable pour tous les alcoxydes, que le degré d'association diminue, si le radical s'allonge et surtout s'il se rameifie ; mais l'influence de la ramifications du radical peut avoir deux causes :

— L'effet inductif (+ I) du radical alcoyle, qui décroît des radicaux tertiaires aux radicaux primaires et stabilise les structures du type : R — O = M.

— L'encombrement stérique : l'atome métallique se trouve plus ou moins masqué par son entourage organique.

L'effet stérique est le plus important. En effet, dans le cas des alcoxydes du tantale on trouve la même complexité moléculaire pour

l'alcoxyde néo-pentylique que pour l'alcoxyde amylique secondaire (8).

Si on mesure le degré d'association par ébullioscopie, on trouve une valeur qui est certainement plus faible que la valeur correspondant au produit pur ; en effet, on chauffe donc on rompt partiellement l'association en augmentant l'agitation thermique. De plus le liquide ébullioscopique a une certaine constante diélectrique qui diminue l'influence réciproque des charges résiduelles des différentes molécules. Enfin, il peut y avoir association avec le solvant si celui-ci possède des propriétés de donneur ou d'accepteur. C'est le cas, en particulier, avec les alcools. On vérifie en effet que les masses moléculaires mesurées dans le toluène sont inférieures à celles mesurées dans le benzène. Le benzène et le toluène ont des constantes diélectriques sensiblement égales, et des pouvoirs donneur-accepteur équivalents. Il est plus difficile de dissocier les deux autres facteurs. Pourtant si la constante diélectrique croît, on devrait avoir abaissement du degré d'association, l'influence réciproque des charges étant plus faible ; or, pour le tantalate de méthyle on trouve (8), suivant les solvants, les valeurs suivantes :

Acétonitrile : D = 38,8 ; C. M. : 1,50 Pyridine : D = 12,5 ; C. M. : 1,10.

Donc l'effet de la constante diélectrique est suffisamment peu important pour que, sous l'effet de l'augmentation du pouvoir donneur, les valeurs soient inversées par rapport à ce que l'on pouvait attendre de la différence dans les constantes diélectriques. L'effet du pouvoir du solvant de remplir le rôle de donneur peut même être plus important que celui de l'élévation de la température d'ébullition. Par exemple : les complexités moléculaires des alcoxydes du tantalite (8) mesurées dans le benzène sont supérieures à celles mesurées dans l'éther isopropylique, malgré 22° C de différence dans les températures d'ébullition. Voyons ce que nous obtenons dans le cas des alcoxydes de l'étain :

2^o Complexité moléculaire des alcoxydes de l'étain. — Nous désignons par complexité moléculaire, le rapport de la masse moléculaire mesurée à la masse moléculaire calculée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV ci-après. On constate que le degré d'association diminue, ainsi que cela se produit pour les autres alcoxydes, avec la longueur du radical alcoyle et que de plus la ramifications diminuent la complexité moléculaire dans une proportion importante, puisque, lorsqu'on passe du tétrapropoxyde au téraisopropoxyde la complexité passe de 3,85 à 3,1. La complexité moléculaire mesurée dépend d'autre part du solvant ébullioscopique utilisé ; en effet, si on mesure la complexité moléculaire de

TABLEAU IV

Propriétés physiques des alcoxydes de l'étain IV.

Formule	Propriétés physiques	Complexité moléculaire
$\text{Sn}(\text{OMe})_4$	Solide, infusible, indistillable	4,1
$\text{Sn}(\text{OEt})_4$	Solide, infusible, indistillable	4,0
$\text{Sn}(\text{OPr}_n)_4$	Solide, infusible, indistillable	3,85
$\text{Sn}(\text{OPr}_{iso})_4$	Solide, infusible, indistillable	3,10
$\text{Sn}(\text{OPr}_{iso})_4^*$	Distille avec décomposition	1,1
$\text{Sn}(\text{OBu}_n)_4$	Solide, infusible, indistillable	3,70
$\text{Sn}(\text{OAm}_n)_4$	Liquide jaune Éb. : $230^\circ \text{C}/0,7 \text{ mm déc.}$	1,5
$\text{Sn}(\text{OAm}_{iso})_4$	Liquide jaune Éb. : $204^\circ \text{C}/2,0 \text{ mm}$	1,95
$\text{Sn}(\text{O.CHMePr}_n)_4$	Liquide jaune Éb. : $205^\circ \text{C}/1,5 \text{ mm}$	1,15
$\text{Sn}(\text{O.CHEt}_2)_4$	Liquide jaune Éb. : $203^\circ \text{C}/1,5 \text{ mm}$	1,15
$\text{Sn}(\text{OAm}_t)_4$	Liquide jaune-rouge Éb. : $170^\circ \text{C}/0,5 \text{ mm}$	1,0
$\text{Sn}(\text{OH} \text{Hexyl}_n)_4$	Liquide jaune Éb. : $127^\circ \text{C}/10^{-3} \text{ mm}$	1,2
$\text{Sn}(\text{O.CHMeBu}_n)_4$	$230^\circ \text{C}/0,1 \text{ mm déc.}$ Solide jaune pâle Éb. : $120^\circ \text{C}/10^{-3} \text{ mm}$	1,0
$\text{Sn}(\text{OCyclohexyl})_4$	Liquide indistillable sous $0,05 \text{ mm}$	1,4
$\text{Sn}(\text{OPhényl})_4$	Solide, fusion pâteuse vers 50°C , indistillable	1,4
$\text{Sn}(\text{OHept}_n)_4$	Liquide jaune Éb. : $130^\circ \text{C}/0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$	1,0
$\text{Sn}(\text{O.CHEtBu}_n)_4$	Liquide jaune-rouge Éb. : $135^\circ \text{C}/10^{-3} \text{ mm}$ $228^\circ \text{C}/0,1 \text{ mm déc.}$	1,0
$\text{Sn}(\text{OCEt}_3)$	Liquide jaune-rouge indistillable sous $0,01 \text{ mm}$	1,0
$\text{Sn}(\text{OOct}_n)_4$	Liquide jaune-rouge Éb. : $150^\circ \text{C}/0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$	1,0

l'éthoxyde en utilisant comme solvant l'alcool éthylique on trouve 3,0 alors que dans le benzène on trouve 4,0.

Revenons ici sur la question du tétraisopropoxyde. Préparé par la méthode à l'ammoniac, il est solide et sa complexité moléculaire mesurée dans le benzène est 3,1 ; préparé à partir de l'isopropylate de tétraisopropoxyde d'étain par chauffage et distillation, il est liquide et sa complexité moléculaire est peu différente de l'unité ; préparé par alcoolyse, il est liquide, monomère et apparemment identique au précédent. Il est probable que cet alcoxyde peut exister sous deux formes : une forme associée qui est solide et une forme monomère qui est liquide et plus ou moins distillable. Un phénomène de ce genre a déjà été signalé pour l'éthylate d'aluminium (²⁴) ; mais nous n'avons pas observé de passage direct de l'une à l'autre forme.

(²⁴) W. C. CHILD et H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1697.

3^o Température d'ébullition. — Les alcoxydes préparés ces dernières années sont presque tous distillables sous des pressions basses mais relativement aisées à obtenir (entre 0,01 et 1 mm Hg). Pendant longtemps nous avons cru que ce n'était pas le cas des alcoxydes de l'étain. Les premiers que nous ayons obtenus étaient infusibles et indistillables. La mesure de leur masse moléculaire montrait en outre qu'ils étaient polymères (tableau IV). Quand avec la préparation du diéthylate de tétraéthoxyde d'étain nous avons disposé d'un produit de départ pour la préparation par alcoolysse des termes supérieurs, nous avons constaté que ceux-ci étaient distillables. Quand on passe d'un alcoxyde correspondant à un radical alcoyle normal donné à l'alcoxyde dont le radical alcoyle a un atome de carbone de plus, l'évolution de la température d'ébullition est le résultat de l'influence de deux facteurs qui agissent en sens contraires : le premier est l'augmentation de la masse moléculaire apparente qui tendrait à augmenter la température d'ébullition ; le deuxième est la diminution de la complexité moléculaire qui tend à faire diminuer la température d'ébullition. Dans une série d'alcoxydes où tous sont distillables c'est le premier facteur qui l'emporte, mais il apparaît qu'il est nécessaire, pour qu'un alcoxyde de l'étain soit distillable, que le radical alcoyle ait au moins cinq atomes de carbone de façon que le degré d'association soit suffisamment faible. De plus l'influence de la ramifications du radical alcoyle peut intervertir l'ordre des températures d'ébullition ; c'est ainsi que l'alcoxyde heptylique secondaire distille à 228° C sous 0,1 mm Hg alors que l'alcoxyde hexylique normal distille sous la même pression à 230° C, ce qui est en accord avec la différence entre leurs degrés d'association : 1,0 pour le premier et 1,2 pour le second, et en fait les masses moléculaires mesurées se classent dans l'ordre des températures d'ébullition : 579 et 627.

Ces résultats sont en accord complet avec ce qui avait été constaté à propos des autres alcoxydes et avec les résultats de Bradley et Wardlaw (25) relatifs aux alcoxydes de l'étain.

C. — Propriétés chimiques.

1^o Hydrolyse. — Les seules recherches effectuées sur l'hydrolyse des alcoxydes l'ont été par Bradley et Wardlaw (5) à propos des alcoxydes du titane. Ils signalent que le degré d'hydrolyse dépend de la proportion d'eau présente au départ, et que le produit de la

(25) D. C. BRADLEY, E. V. CALDWELL et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775.

réaction ne contient pas de groupes hydroxyles. La réaction doit donc se faire suivant un processus du type :



Étant donné que la masse moléculaire du produit figurant au second membre est supérieure à celle du composé figurant au premier, on peut suivre la réaction par ébullioscopie. L'expérience montre que l'hydrolyse conduit à des produits variés, plus ou moins condensés, du genre $\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OEt})_{20}$ ou $\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OEt})_{24}$ dans lesquels la coordinence du titane est 6. En ce qui nous concerne, nous n'avons étudié que l'hydrolyse par l'humidité de l'atmosphère et l'hydrolyse en solution par des traces d'eau.

a) Hydrolyse en solution. — Si on abandonne à l'air une solution dans le benzène d'un alcoxyde de l'étain, le mélange se gélifie rapidement. Il suffit donc de traces d'eau pour hydrolyser des quantités notables d'alcoxyde. Il y a vraisemblablement polymérisation avec formation de liaisons $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$.

Partie expérimentale. — On dissout l'alcoxyde dans du benzène, de façon à avoir une solution contenant $1/40$ de mole dans 100 cm^3 de benzène. On y ajoute alors du benzène contenant $0,5 \text{ cm}^3$ d'eau par litre, en volume égal à celui de la solution initiale. Au bout d'un temps plus ou moins long la solution se gélifie. Par filtration, lavage et séchage, on obtient un solide blanc, insoluble dans les solvants organiques et dans les réactifs minéraux, infusible. Sur ces composés, nous avons effectué des dosages d'étain ; les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

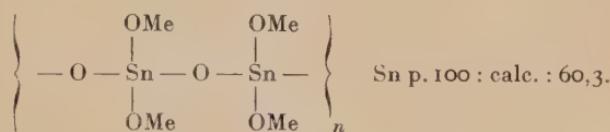
TABLEAU V

Radical de l'alcoxyde	P. 100 Sn mes.	Radical de l'alcoxyde	P. 100 Sn mes.
Me	59,85	Am _n	51,9
Et	56,3	Am _i	51,6
Pr _n	51,0	CHMePr _n	51,4
Pr _i	51,2	CHEt ₂	51,8
Bu _n	56,8	Am _t	52,0

Les formules brutes qui rendent compte de ces teneurs en étain dépendent de l'alcoxyde que l'on considère. Une estimation sommaire du temps mis par la solution pour se gélifier, qui varie de

5 minutes pour le tétraamyloxyde tertiaire à 1 heure pour le tétraéthoxyde, permet de se rendre compte que pour les alcoxydes normaux la vitesse d'hydrolyse augmente quand le radical s'allonge, et que, pour des alcoxydes comportant des radicaux ayant le même nombre d'atomes de carbone, la vitesse d'hydrolyse augmente avec la ramification du radical (cette étude n'a pas été faite pour les alcoxydes obtenus par distillation moléculaire).

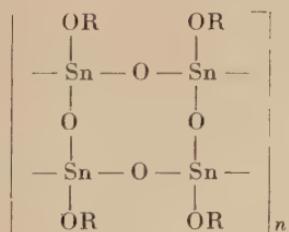
Tétraméthoxyde d'étain : la formule la plus simple qui corresponde à la composition trouvée est : $\text{SnO}(\text{OMe})_2$ sans doute sous forme polymère :



Alcoxydes éthylique et propyliques : la formule qui rend compte des pourcentages en étain trouvés est : $\text{Sn}_3\text{O}_{7/2}(\text{OR})_5$. Ce qui revient à éliminer entre deux chaînes du type précédent un groupe alcoyle sur trois.

Calc. p. 100 Sn : $\text{Sn}_3\text{O}_{7/2}(\text{OEt})_5$: 55,8 ; $\text{Sn}_3\text{O}_{7/2}(\text{OPr})_5$: 50,4.

Alcoxydes butylique et amyliques : aucune des formules admises précédemment ne rend compte de la teneur en étain mesurée. Il faut faire appel à une forme plus condensée : $\text{SnO}_{3/2}\text{OR}$, ce qui revient à éliminer un groupe alcoyle sur deux entre deux chaînes $-\text{Sn}(\text{OR})_2-\text{O}-\text{Sn}(\text{OR})_2-\text{O}-$ pour donner :



Calc. p. 100 Sn : $\text{SnO}_{3/2}(\text{OBu})$: 55,2 ; $\text{SnO}_{3/2}(\text{OAm})$: 51,7.

b) Etude ébullioscopique. — *A priori*, cette étude est plus délicate que dans le cas du titane, car le degré d'association est plus élevé. De plus, les alcoxydes de l'étain s'hydrolysent beaucoup plus vite. Deux séries d'essais ont été effectuées : dans la première, on ajoute simplement une goutte d'eau à la solution dont on mesure l'élévation ébullioscopique. Immédiatement il apparaît un précipité gélatineux et l'élévation ébullioscopique devient nulle, ce qui montre que le produit d'hydrolyse est très condensé. Le précipité est fil-

trable et les teneurs en étain concordent avec les résultats rassemblés dans le tableau V à propos des essais exposés dans 1°, a).

Dans une deuxième série d'essais, on ajoute à la solution dont on mesure l'élévation ébullioscopique et dont le volume est toujours à peu près 30 cm³, 5 cm³ de benzène contenant 0,05 g d'eau par litre, alors que la solution d'alcoxyde est à peu près à 10 p. 100 en poids. On constate qu'au début l'élévation ébullioscopique, compte tenu de la variation du volume de la solution, ne varie pas en dehors des limites de stabilité de la température, puis au bout de 2 à 3 minutes le précipité gélatineux déjà observé ci-dessus apparaît et l'élévation ébullioscopique devient nulle. Les précipités obtenus ont les mêmes

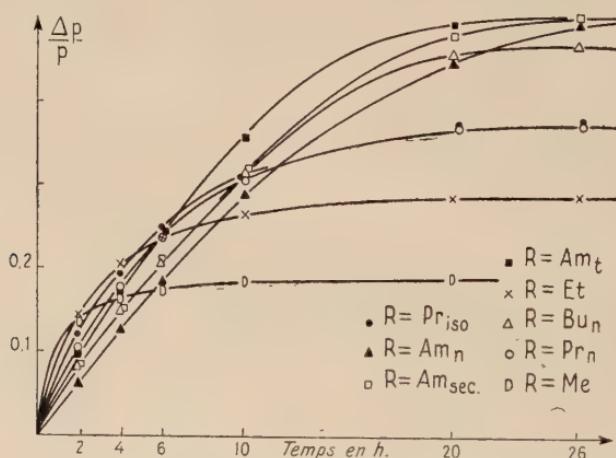


Fig. 4. — Hydrolyse des alcoxydes stanniques par l'air humide.

teneurs en étain que ceux obtenus dans la première série d'essais. Ces produits d'hydrolyse sont insolubles et la considération de leur seule teneur en étain est insuffisante pour en déterminer la nature exacte. Comme le dosage carbone-hydrogène est impossible, et que le dosage des groupes alcoxy exige un minimum de solubilité, nous devons nous en tenir aux hypothèses déjà exprimées (1°, a)). En conclusion, l'hydrolyse des alcoxydes de l'étain conduit à des produits condensés et le nombre des radicaux alcoyle éliminés par molécule d'alcoxyde augmente avec la longueur du radical alcoyle, ainsi qu'il ressort de l'examen de la teneur en étain des produits de l'hydrolyse.

c) Hydrolyse par l'air humide.— L'étude a été conduite de la manière suivante : on abandonne à l'air humide une quantité exactement pesée de l'alcoxyde à étudier et on suit la perte de poids en fonc-

tion du temps. En effet, un groupe alcoxy est remplacé par un groupe hydroxy, ou deux groupes alcoxy par un atome d'oxygène. On constate (fig. 4) que très rapidement le poids diminue, ceci d'autant plus vite que le radical alcoyle est plus court (la courbe représente la perte relative de poids). Au bout d'un certain temps, d'autant plus long que le radical alcoyle est plus long, le poids devient constant. On peut alors, soit par analyse, soit par la perte totale de poids, déterminer une formule brute du produit obtenu. Cette formule diffère de celles des composés obtenus en solution et dépend du radical alcoyle de l'acoxyde. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI. Dans chaque cas on a déduit du pourcentage d'étain une formule brute en admettant que la partie organique du produit était constituée uniquement de groupes alcoxy résiduels. D'après cette formule dont on a indiqué le pourcentage d'étain théorique correspondant, on peut calculer une perte de poids théorique également indiquée dans le tableau VI. On constate qu'il y a une excellente concordance entre les différents résultats, ce qui est un argument en faveur des formules brutes proposées, qui n'en ont pas moins qu'une valeur d'hypothèses.

TABLEAU VI

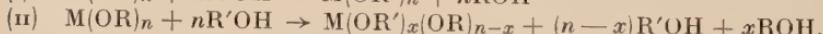
Radical alcoyle	P. 100 Sn mes.	dp/p mes.	Formule brute	P. 100 Sn calc.	dp/p calc.
Me	59,75	0,181	$\text{SnO}(\text{OMe})_2$	60,3	0,188
Et.	56,2	0,285	$\text{Sn}_3\text{O}_{7/2}(\text{OEt})_5$	55,8	0,287
Pr_n	54,0	0,375	$\text{Sn}_3\text{O}_4(\text{OPr}_n)_4$	54,3	0,383
Pr_i	53,8	0,370	$\text{Sn}_3\text{O}_4(\text{OPr}_i)_4$	54,3	0,383
Bu_n	54,6	0,474	$\text{SnO}_{3/2}(\text{OBu}_n)$	55,2	0,474
Am_n	51,6	0,503	$\text{SnO}_{3/2}(\text{OAm})$	51,7	0,507
Am_i	51,4	0,501	"	"	"
CHMePr_n	51,5	0,502	"	"	"
CHEt_3	51,4	0,500	"	"	"
Am_t	51,5	0,504	"	"	"

Les formules brutes proposées sont identiques à celles obtenues par hydrolyse en solution, dans le cas des alcoxydes : méthylque, éthylique, butylique et amylique, mais différentes dans le cas des alcoxydes propyliques, la proportion des groupes alcoxy éliminés étant plus importante. On a en effet trouvé $\text{Sn}_3\text{O}_4(\text{OPr})_4$ au lieu de $\text{Sn}_3\text{O}_{7/2}(\text{OPr})_5$.

Les vitesses d'hydrolyse en solution et dans l'air humide semblent

se classer dans des ordres différents, mais remarquons que les vitesses d'hydrolyse à l'air augmentent dans l'ordre des températures d'ébullition décroissantes des alcools. Il est donc probable que c'est la vitesse d'évaporation des alcools qui règle celle de la perte de poids. La contradiction entre ces deux résultats n'est donc qu'apparente.

2^o Réaction d'alcoolyse. — 1) Passage d'un alcoxyde à un alcoxyde plus élevé. — Nous avons déjà parlé de cette réaction dans la partie préparative de notre travail, il nous a paru intéressant d'en approfondir l'étude. Le principe en est le suivant il s'agit de faire agir sur un alcoxyde donné, dérivant d'un alcool volatil, un alcool de point d'ébullition plus élevé, de telle façon que le premier soit chassé de l'alcoxyde et que l'autre prenne sa place. La chose est possible avec tous les alcoxydes connus ; mais le problème est de savoir si la réaction se fait directement suivant l'équation (i) ou si on passe par des intermédiaires stables suivant l'équation (ii).



On peut également se demander quelle est l'influence de la nature des deux alcools et de la température à laquelle on effectue la réaction sur :

— Le mécanisme de la réaction ; c'est-à-dire le coefficient x de l'équation (ii).

— La limite de la réaction dans le cas où l'équation (i) correspondant à $x = n$ n'est pas atteinte.

— La vitesse de la réaction.

Les produits de départ sont : le diéthylate de tétra-éthoxyde stannique et l'isopropylate de tétraisopropoxyde stannique. Pour suivre la réaction nous avons choisi de déterminer la quantité d'alcool libéré ; pour cela deux solutions sont possibles :

— Utiliser un alcool à substituer dont la température d'ébullition soit suffisamment élevée pour que l'alcool libéré se sépare par simple distillation. Il suffit alors de mesurer son volume.

— Si les températures d'ébullition des deux alcools sont trop voisines on recueille des fractions du distillat et on les analyse par chromatographie en phase vapeur. Dans les deux cas nous avons tracé la courbe du degré d'avancement de la réaction (i) en fonction du temps pour une température donnée ; on a porté en ordonnée le rapport du volume d'alcool recueilli au bout de t heures au volume théorique correspondant à la réaction totale.

Les courbes sont représentées sur les figures 5 a et 5 b. De leur examen on peut tirer les conclusions suivantes :

— Si la température est assez élevée les courbes ne comportent

pas de palier, ce qui prouve qu'il ne se forme pas de composés intermédiaires qui soient stables dans un certain domaine de température.

— Si la température à laquelle on opère est trop basse on observe des paliers, mais ils correspondent simplement à une réaction incomplète. Le degré d'avancement de la réaction qui leur est associé est quelconque et la position de ces paliers dépend simplement de la température.

— La réaction est assez rapide au début, mais elle se ralentit nettement quand le degré d'avancement augmente.

— Malgré l'extrême lenteur de la réaction quand elle tend à être terminée, à des températures supérieures à 130° C, elle est totale au bout de 20 à 25 heures.

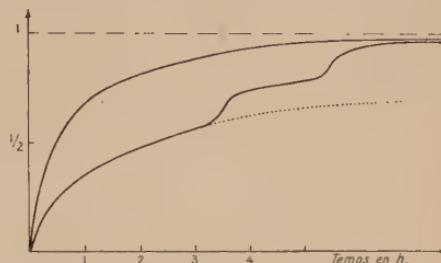


Fig. 5 a. — *n*-hexanol + tétraéthoxyde d'étain, température : 120°, 130° et 140° C.

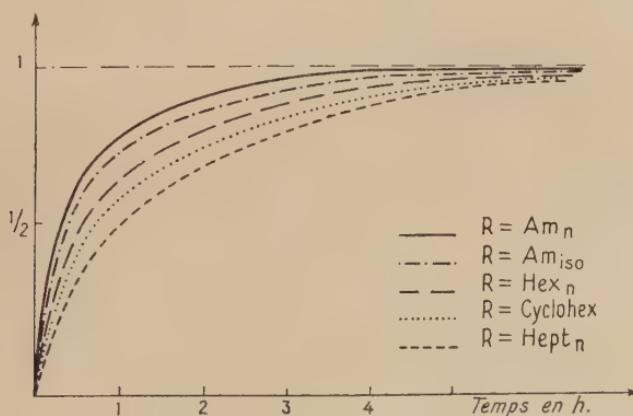


Fig. 5 b. — Alcoolysé à 140° C du tétraéthoxyde d'étain par différents alcools.

— A 130° C, la vitesse de réaction augmente dans l'ordre : phénol, *n*-octanol, *n*-heptanol, cyclohexanol, *n*-hexanol, alcool isoamylque, alcool amylique normal.

— En dessous de 130° C, la réaction est très lente et nous avons dû, pour effectuer les réactions d'alcoolysé utilisées pour la préparation des alcoxydes dérivant d'alcools dont la température d'ébullition

est inférieure à 130° C, travailler avec un reflux important pour pouvoir effectuer la réaction à 130° C.

— L'isopropylate de tétraisopropoxyde s'alcoolysé plus facilement que le diéthylate de tétraéthoxyde en particulier dans le cas de l'alcoolysé par les alcools tertiaires.

— L'existence d'une ou deux molécules d'alcool, simplement associées par liaison donneur-accepteur, n'apparaît pas sur les courbes. Tout se passe comme si on avait cinq ou six groupes alcoxy identiques.

Partie expérimentale. — L'appareil utilisé est représenté par la figure 6. Il comporte un ballon Claisen dont la tubulure latérale débouche dans un réfrigérant qui conduit lui-même à un récepteur gradué réfrigéré. Le ballon est placé dans un bain d'huile maintenu automatiquement à une température constante. On introduit dans le ballon une quantité d'alcoxyde telle que le volume d'alcool libéré soit de 20 à 30 cm³. On y ajoute une quantité d'alcool à substituer telle que l'excès soit de 10 p. 100 pour les alcools à température d'ébullition élevée et de 100 p. 100 pour les autres. L'alcool est chauffé avant addition à la même température que l'alcoxyde. On détermine alors le volume d'alcool recueilli toutes les dix minutes au début, puis toutes les demi-heures, et on termine par un dernier intervalle de 10 heures environ.

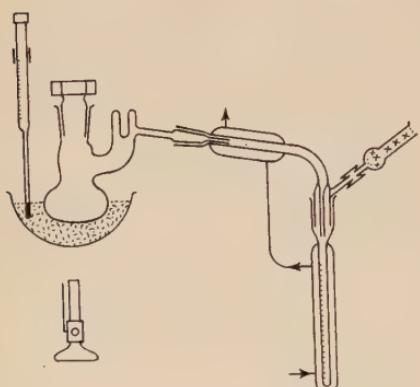


Fig. 6. — Montage utilisé pour l'étude de la réaction d'alcoolysé.

On ajoute ensuite l'alcoxyde et on laisse agir pendant une heure. On détermine alors le volume d'alcool recueilli toutes les dix minutes au début, puis toutes les demi-heures, et on termine par un dernier intervalle de 10 heures environ.

3^o **Passage d'un alcoxyde à un alcoxyde inférieur.** — Il est probable que si on dissout un alcoxyde (A) dérivant d'un alcool (a) dans un alcool quelconque (b), il se forme un mélange complexe où se trouvent en équilibre : l'alcoxyde (A), l'alcoxyde (B) dérivé de (b) et les alcools (a) et (b). Si on évapore, sous un léger vide, les alcools (a) et (b) sont éliminés. On rajoute alors de l'alcool (b), on chauffe quelques minutes, puis on distille à nouveau les alcools. On enlève ainsi une certaine quantité d'alcool (a). En répétant l'opération l'alcool (a) finit par être totalement éliminé. On peut suivre la réaction par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode est peu intéressante du point de vue de la préparation des alcoxydes ;

on peut toutefois l'utiliser pour déterminer la nature de l'alcoxyde obtenu. Par exemple, si l'on dissout l'alcoxyde de tétraisopropoxyde dans de l'éthanol, on obtient un mélange d'alcoxyde de tétraisopropoxyde et d'alcoxyde de tétracétyle. Si l'on évapore ce mélange, on obtient de l'alcoxyde de tétracétyle. Si l'on rajoute de l'éthanol et on chauffe, on obtient de l'alcoxyde de tétracétyle et de l'éthanol. Si l'on distille, on obtient de l'éthanol et de l'alcoxyde de tétracétyle. Si l'on enlève de l'éthanol, on obtient de l'alcoxyde de tétracétyle. Si l'on répète l'opération, l'alcoxyde de tétracétyle finit par être totalement éliminé.

il était pourtant intéressant de montrer que la chose était possible. De plus, nous signalerons deux cas où cette réaction est presque instantanée : il s'agit de l'action sur le stannate d'amyle tertiaire des alcools isopropylique et isoamylque, mais ceci s'explique par le fait que ces deux alcools donnent des produits d'addition insolubles, ce qui déplace la réaction.

Partie expérimentale. — L'appareil utilisé est le même que dans le premier cas, mais on adapte sur le ballon une ampoule à brome, pour introduire l'alcool à substituer par fractions de 20 cm³. Avec l'alcool éthylique et 4,7 g de tétra-amyoxyde tertiaire, la réaction est complète en effectuant neuf additions de chaque fois 20 cm³ d'alcool éthylique, séparées par un chauffage de 20 minutes à 90° C.

Conclusion. — L'étude quantitative de la réaction d'alcoolyse justifie l'emploi qui en a été fait pour la préparation des alcoxydes dérivés des alcools supérieurs. Le passage d'un alcoxyde à l'autre est particulièrement facile dans le sens de l'augmentation de la longueur du radical alcoyle, mais le passage inverse est également possible.

4^o Thermolyse des alcoxydes stanniques. — Lors des essais de distillation, nous avions constaté que les alcoxydes stanniques se décomposaient facilement et que vers 275° C, il n'en subsistait plus qu'un résidu charbonneux. Il nous a paru intéressant de faire l'étude thermogravimétrique de cette décomposition.

Pour cela, nous avons placé sur la thermobalance environ 200 mg de l'alcoxyde à étudier, puis on a élevé la température de 25° C par heure jusqu'à ce que l'on constate que l'on est arrivé au stade SnO₂. Nous pensons qu'il pouvait se former des composés intermédiaires possédant un certain domaine de stabilité. Les courbes obtenues font l'objet de la figure 7. On constate :

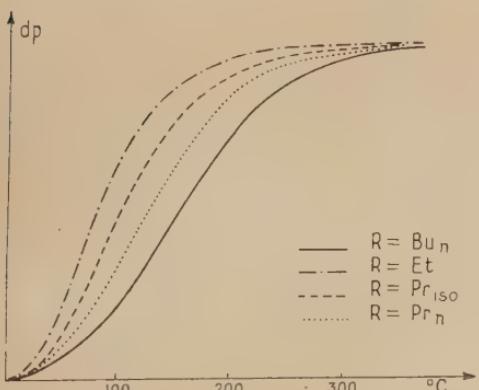


Fig. 7. — Thermolyse des alcoxydes de l'étain.

lité. Les courbes obtenues font l'objet de la figure 7. On constate :

— La perte de poids commence immédiatement après le début du chauffage.

— On n'observe aucun palier correspondant à un composé intermédiaire stable.

— La stabilité thermique augmente lorsque la longueur du radical alcoyle augmente, mais pour un radical de longueur donnée, la ramifications diminue la stabilité. Bien que la thermolyse des alcoxydes n'ait fait l'objet d'aucune étude systématique, ces résultats concordent avec ceux obtenus par Yu. N. Volnov (26) sur la stabilité thermique des chloroalcoxydes du silicium.

Discussion des résultats. — Lors de la pesée du produit, il est impossible d'éviter totalement le contact de l'air ; il est donc probable que les traces d'humidité qui en résultent sont responsables du fait qu'il y ait perte de poids dès le début du chauffage. Nous n'avons pas fait d'essai sur le tétraméthoxyde dont nous avons vu qu'il était particulièrement sensible à l'humidité de l'air. Si on compare les temps mis dans chaque cas pour que la perte de poids soit les trois quarts de la perte totale, on constate que le temps le plus long est celui du tétrabutoxyde, alors que ce serait l'inverse pour l'hydrolyse, donc, bien que cette manière d'opérer ne dissocie pas complètement l'hydrolyse et la thermolyse, elle permet d'avoir une indication sur la variation de la stabilité thermique des alcoxydes stanniques, avec le radical alcoyle, et on constate que les plus stables sont ceux qui correspondent au radical alcoyle le plus long et le moins ramifié. Nous avons pu faire un essai, sur le téraéthoxyde avec une thermobalance dont le four était équipé d'un dispositif permettant d'y maintenir une atmosphère d'azote sec ; la courbe obtenue est identique à celle de la figure 7.

5^o Action des organomagnésiens mixtes sur les alcoxydes stanniques. — Le remplacement d'un ou de plusieurs groupes alcoxy d'un alcoxyde par un groupe alcoyle sous l'action d'un organo-magnésien mixte avait déjà été étudié dans quelques cas, en particulier pour le silicium (27) et le bore (28) (29). Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des alcoxydes stanniques vis-à-vis des organomagnésiens mixtes et, en particulier, de voir s'il était possible de remplacer la totalité des groupes alcoxy par des groupes alcoyles.

(26) Yu. N. VOLNOV, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1947, **17**, 1428.

(27) E. LARSSON, *Kg. Fysiograph. Sällskap. i Lund, Hand. (N. F.)*, 1952, **63**, no 12, 8.

(28) R. M. MIKHAILOV et T. A. SCHEGOLEVA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1956, 508.

(29) L. I. ZAKARKIN et O. Yu. OKLOBIESTIN, *Ibid.*, 1959, 1135.

a) Action du magnésien mixte comportant le même radical alcoyle. — On prépare l'organo-magnésien mixte suivant la méthode habituelle à partir de 1/10 d'atome-gramme de magnésium, puis on introduit lentement 1/100 de mole de l'alcoxyde à étudier, en solution dans le benzène ; on chauffe sous reflux pendant 3 heures, détruit l'excès de magnésien par l'eau, extrait à l'éther, décante et on évapore le solvant. Le résidu est pesé et analysé par chromatographie en phase vapeur, ce qui permet de déterminer le rendement. Cette méthode ne peut évidemment être appliquée qu'aux tétraalcoyl-stannanes volatils. Pour les termes supérieurs le rendement était déterminé par simple pesée du produit obtenu, après distillation. Pour être valable cette méthode exige une quantité notable de produit, ce qui fait que nous n'avons pu l'appliquer aux alcoxydes supérieurs que nous obtenions par distillation moléculaire. La méthode chromatographique nous indiquait le rendement de l'opération d'une manière plus exacte, mais elle exigeait un étalonnage préalable, donc la préparation des tétraalcoyl-stannanes par une autre voie. La méthode de préparation de ces composés est bien connue⁽³⁰⁾ : on fait agir le tétrachlorure d'étain sur l'organo-magnésien mixte correspondant. Ces produits sont relativement faciles à purifier⁽³¹⁾ et assez volatils pour être soumis à la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats correspondent à ce qui a été constaté pour les autres alcoxydes : on obtient avec un excellent rendement les tétraalcoyl-stannanes à condition d'observer les deux précautions suivantes :

— Utiliser un notable excès de magnésien ; nous utilisions 2,5 fois la quantité théoriquement nécessaire.

— Détruire l'excès de magnésien par l'eau pure plutôt que par l'acide chlorhydrique. On évite ainsi la réaction :



mais il faut se résigner à filtrer la magnésie.

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau VII. Les températures d'ébullition ont été déterminées par distillation. Les dosages d'étain ont été faits par attaque sulfonitrrique, calcination et pesée sous forme de SnO_2 , suivant la méthode préconisée par Krause⁽³²⁾.

Partie expérimentale. — **1° TÉTRAMÉTHOXYDE D'ÉTAIN.** — Le seul bon solvant du tétraméthoxyde d'étain est le benzène. Mais le point d'ébullition de celui-ci est trop peu différent de celui du tétraméthylstannane ($78^\circ \text{ C}/760 \text{ mm Hg}$) pour que l'on puisse espérer les

⁽³⁰⁾ P. FFEIFFER et K. SCHEERMANN, *Ber.*, 1904, **37**, 319.

⁽³¹⁾ E. KRAUSE, *Ber.*, 1918, **51**, 1450.

⁽³²⁾ E. KRAUSE, *Ber.*, 1920, **53**, 178 (note 1).

separer par simple distillation. On a été obligé d'utiliser une méthode de séparation par voie chimique, suivant un procédé dérivé de la méthode de Hofmann et Hoechtlén (³³) (³⁴).

TABLEAU VII

Radical alcoyle	Éb. °C/mm Hg	P. 100 Sn mes.	P. 100 Sn calc.	Rendement en p. 100
Me	—	—	65,3	25
Et.	177/760	49,8	50,5	83
Pr _n	119/15	40,1	40,8	72
Pr _i	111/15	40,2	40,8	84
Bu _n	160/15	34,5	34,3	85
Am _n	191/13	29,6	29,5	70
CHMePr _n	181/13	29,3	29,5	80
CHEt ₂	179/13	29,1	29,5	76
Am _i	175/13	29,3	29,5	78
Am _t	140/13	29,0	29,5	40
Hex _n	220/13	25,2	25,5	60

On prépare 1/10 de mole d'iodure de méthyl-magnésium et on y ajoute 2,4 g (1/100 de mole) de tétraméthoxyde d'étain en solution dans 50 cm³ de benzène. On chauffe sous reflux pendant trois heures. On détruit l'excès de magnésien par l'eau, filtre le mélange sur filtre refroidi, puis on décante la couche éthérée. On obtient 100 cm³ d'une solution qui contient : l'éther, le benzène, un peu d'iodure de méthyle et le tétraméthyl-stannane. On ajoute à cette solution la quantité voulue de cyanure de nickel ammoniacal et amène le pH à la valeur convenable (10,5) pour la précipitation du complexe Ni(CN)₂, NH₃, C₆H₆. On filtre sur filtre refroidi, sépare à nouveau la couche éthérée et évapore doucement l'éther. Il reste 1,85 g d'un mélange qui est analysé par chromatographie en phase gazeuse. On observe trois pics. On identifie par comparaison avec le chromatogramme du tétraméthyl-stannane préparé directement, le pic principal qui est celui du tétraméthyl-stannane ; on en déduit que l'on n'a obtenu que 0,45 g de tétraméthyl-stannane, ce qui correspond à un rendement de 25 p. 100.

(³³) K. A. HOFMAN et F. HOECHTLEN, *Ber.*, 1903, **36**, 1149.

(³⁴) J.-C. MAIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1924.

2° TÉTRAÉTHOXYDE D'ÉTAIN. — On prépare 1/5 de mole de bromure d'éthyl-magnésium ; puis on y ajoute 6 g (1/50 de mole) de tétraéthoxyde d'étain en solution dans 50 cm³ de benzène. Après réaction la séparation est possible par simple distillation. Par chromatographie en phase gazeuse on n'obtient qu'un seul pic qui est attribué au tétraéthyl-stannane, ce qui est confirmé par comparaison avec le chromatogramme du tétraéthyl-stannane préparé directement. On obtient 4,1 g de tétraéthyl-stannane à 96 p. 100 de pureté, ce qui correspond à un rendement par rapport à l'alcoxyde de départ de 83 p. 100.

3° TÉTRAPROPOXYDE D'ÉTAIN. — On prépare 1/5 de mole de chlorure de propyl-magnésium. On y ajoute 7 g de tétrapropoxyde d'étain. On opère comme ci-dessus, mais le produit final est très impur, on observe trois pics sur le chromatogramme (fig. 8 a).

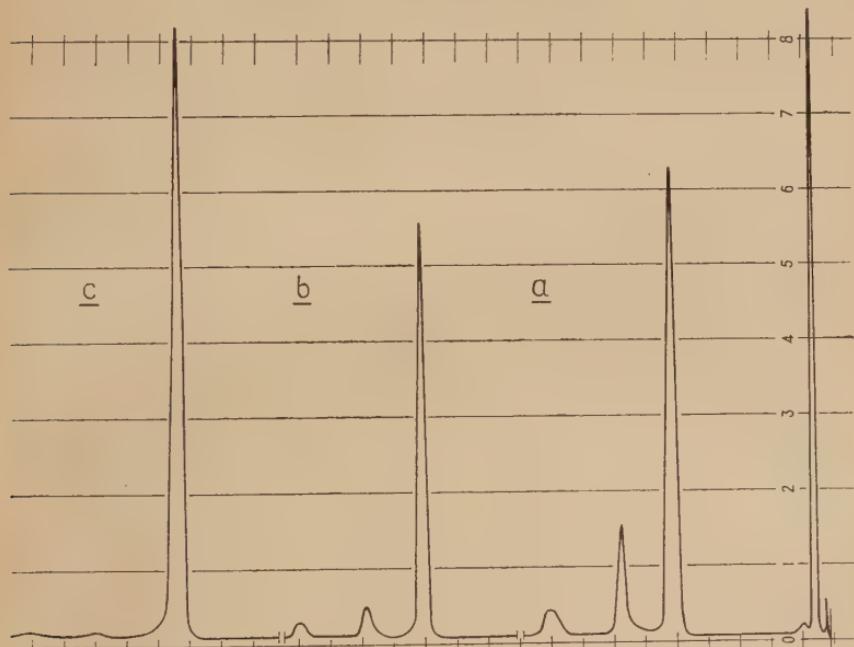


Fig. 8. — Chromatogrammes du tétra-n-propyl-stannane préparé à partir du tétra-n-propoxyde d'étain.

L'aspect du chromatogramme est identique à celui obtenu avec le tétrapropylstannane préparé directement (fig. 11). Un premier pic était facile à identifier, celui de SnClPr_{n_3} . En effet, on peut éliminer ce composé en traitant le mélange par une solution concentrée de fluorure de potassium, ce qui provoque la précipitation de SnFPr_{n_3} .

On observe l'abaissement du deuxième pic par rapport au premier (fig. 8 b). Si maintenant on traite le mélange par la soude à 30 p. 100, on transforme $\text{SnCl}_2\text{Pr}_{n_2}$ et $\text{SnCl}\text{Pr}_{n_3}$ restant en $\text{SnPr}_{n_2}\cdot\text{O}$ et $\text{SnPr}_{n_3}\text{OH}$ qui sont solubles dans l'éther, mais qui peuvent en être extraits par l'acide sulfurique. On constate par chromatographie que le troisième pic s'abaisse à son tour (fig. 8 c). C'est donc le premier pic, qui est à attribuer au tétrapropyl-stannane. Il est normal que le troisième chlorure : SnCl_3Pr_n n'apparaisse pas, car il est facilement hydrolysé. Les pics étant identifiés, on calcule les pourcentages en poids, on trouve qu'on a obtenu 4,17 g de tétrapropyl-stannane, ce qui donne un rendement de 72 p. 100. Pour vérifier ces résultats, nous avons calculé les pourcentages de chlore et d'étain que devait contenir un mélange ayant la composition trouvée. Puis on a dosé ces éléments dans le mélange. La concordance étant satisfaisante dans les limites des erreurs expérimentales, on a une vérification de l'identification des pics. Remarquons que le fait d'obtenir des composés du type $\text{SnCl}_{4-x}\text{R}_x$ à partir de $\text{Sn}(\text{OR})_4$, par action d'un magnésien mixte, prouve qu'il y a en partie substitution aux radicaux alcoxy d'atomes de chlore. Ce n'est pas le comportement habituel d'un organo-magnésien d'agir comme agent de fixation d'halogène. Nous y reviendrons à propos de la préparation directe des tétraalcoyl-stannanes.

4° TÉTRAISOPROPOXYDES ET TÉTRABUTOXYDE D'ÉTAIN. — On opère comme ci-dessus en préparant le magnésien à partir des bromures. Le mélange final ne présente, en dehors d'un petit pic dû à des traces de benzène, qu'un seul pic. Le dosage de l'étain et la comparaison avec le chromatogramme des tétraalcoyl-stannanes préparés directement identifient ce pic comme devant être attribué au téraalcoyl-stannane correspondant. Les rendements sont excellents. On obtient 4,95 g de téraisopropyl-stannane et 5,0 g de tétrabutyl-stannane, ce qui correspond à des rendements de 84 p. 100 et de 74 p. 100.

5° ALCOXYDES SUPÉRIEURS. — L'opération est conduite de la même façon, mais le rendement est déterminé par distillation et pesée. On n'obtient pas de produits halogénés (teneur en halogène du produit obtenu inférieure dans tous les cas à 1 p. 100). Les rendements sont bons sauf pour le tétraamyl-tertiaire-stannane, sans doute en raison de l'extrême sensibilité de l'alcoxyde à l'humidité avec laquelle il est forcément en contact au cours des manipulations.

b) Action du bromure de butyl-magnésium sur une série d'alcoxydes. — Après avoir étudié l'action sur les alcoxydes de l'étain de l'organomagnésien mixte comportant le même radical alcoyle, nous avons étudié l'action d'un organo-magnésien mixte sur une série

d'alcoxydes, en utilisant toujours le même excès de magnésien. On doit donc avoir la réaction :



Le magnésien que nous avons choisi est le bromure de butylmagnésium, de façon à avoir des alcoxydes à radical alcoyle plus long et des alcoxydes à radical plus court que celui du magnésien. Les essais ont porté sur les alcoxydes dérivés des alcools normaux d'éthyle à hexyle et des alcools isopropylique, isoamylique et amyliques secondaires. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Alcoxyde de départ	Excès de magnésien en p. 100	Rendement en p. 100
Sn(OEt)_4	150	73
Sn(OPr)_4	150	79
$\text{Sn(OPr}_i)_4$	150	82
$\text{Sn(OBu}_n)_4$	150	85
$\text{Sn(OAm}_n)_4$	150	90
$\text{Sn(OAm}_i)_4$	150	91
$\text{Sn(OCHMePr}_n)_4$	150	93
$\text{Sn(OCHEt}_2)_4$	150	91
$\text{Sn(OHex}_n)_4$	150	95

Le rendement est dans tous les cas excellent, mais il semble qu'il soit d'autant meilleur que le radical de l'alcoxyde est plus long, et que la ramification du radical ait une influence négligeable. Nous remarquons que si, par action du chlorure de *n*-propyl-magnésium sur le tétrapropoxyde d'étain, on a obtenu en partie les composés $\text{SnCl}_2\text{Pr}_{n_2}$ et $\text{SnCl}\text{Pr}_{n_3}$, dans le cas de l'action du bromure de butylmagnésium, on a obtenu dans tous les cas des tétraalcoyl-stannanes qui, pour ceux qui pouvaient être analysés par chromatographie en phase gazeuse, contenaient moins de 5 p. 100 d'impuretés et qui, dans tous les cas, ne contenaient de brome qu'à l'état de traces (moins de 1 p. 100). Les produits qui contiennent le plus de brome sont ceux où le radical de l'alcoxyde est plus court que celui du magnésien. Ce résultat sera d'ailleurs confirmé par l'étude qui suit.

c) Action sur un alcoxyde donné d'une série d'organomagnésiens. — L'alcoxyde choisi est le téraéthoxyde préparé par la méthode à l'ammoniac. Les magnésiens sont tous obtenus à partir des bromures d'alcoyle. La réaction est conduite comme en a), et les rendements

déterminés de la même façon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX. On peut observer que : les dérivés bromés ne se forment que dans des proportions très faibles.

— Le rendement diminue un peu quand le radical du magnésien s'allonge, mais cette influence est peu sensible, ainsi que celle de la ramifications du radical.

— La proportion de bromo-alcoyl-stannanes formés, estimée d'après la teneur en brome du produit obtenu, augmente légèrement avec la longueur du radical alcoyle du magnésien. Cette teneur en brome est dans tous les cas inférieure à 2 p. 100.

TABLEAU IX

Radical du magnésien	Excès de magnésien en p. 100	Rendement en p. 100
Et	150	83
Pr _n	150	78
Pr _i	150	79
Bu _n	150	73
Am _n	150	69
Am _i	150	68

6^e Désalcoylation par les chlorures d'acides. — Nous avons essayé de faire agir sur le tétraéthoxyde, dont nous disposions en assez grande quantité, les chlorures d'acétyle et de benzoyle, afin de réaliser la réaction :



On opère en solution dans le benzène, par chauffage sous reflux, suivi d'évaporation du mélange. On analyse le distillat par chromatographie en phase gazeuse. En utilisant les réactifs dans les proportions requises par l'équation (1), on obtient bien la substitution de l'un des radicaux alcoxy par un atome de chlore, ce qui conduit au composé SnCl(OEt)_3 . Notons que ce produit n'a pas été obtenu par action directe de l'alcool éthylique sur le tétrachlorure d'étain.

Partie expérimentale. — On place dans un ballon rodé, muni d'un réfrigérant ascendant, 12 g de tétraéthoxyde d'étain en solution dans 50 cm³ de benzène, on y ajoute 3,15 g de chlorure d'acétyle en solution dans quelques centimètres cubes de benzène, puis on porte à l'ébullition pendant 20 minutes. On distille alors à la pression ordi-

naire la plus grande partie du benzène, puis on achève l'évaporation sous le vide de la trompe à eau. On obtient un solide blanc auquel l'analyse permet d'attribuer la formule $\text{SnCl}(\text{OEt})_3$.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 40,8 ; Cl, 12,7 ; OR, 46,9. — Calc. : Sn, 41,1 ; Cl, 12,3 ; OR, 46,6.

Lors de l'évaporation, on fait suivre le récepteur d'un piège à carboglace : on peut alors analyser les produits contenus dans le distillat. On constate que le distillat ne contient pas de chlore, donc tout le chlorure d'acétyle a été consommé par la réaction. Le reste du distillat est soumis à la chromatographie en phase vapeur. On obtient deux pics dont on établit, par comparaison, qu'ils correspondent à l'acétate d'éthyle et au benzène. On calcule les pourcentages en poids à l'aide du chromatogramme et on en déduit, sachant le poids du distillat, qu'on a obtenu, 3,4 g d'acétate d'éthyle. La quantité théorique, calculable d'après l'équation de réaction (1) étant de 3,55 g, on voit qu'il y a concordance dans les limites des erreurs expérimentales.

On opère de même avec le chlorure de benzoyle. Mais le benzoate d'éthyle étant beaucoup moins volatil ($212^\circ \text{ C}/760 \text{ mm Hg}$) que l'acétate d'éthyle, on achève l'évaporation sous un vide plus poussé : 4 mm Hg. L'analyse quantitative par chromatographie n'est pas possible car la différence entre les températures d'ébullition du benzène et du benzoate d'éthyle est trop importante. On se contente de prendre l'indice de saponification du distillat. On trouve que l'on a obtenu $39,6 \cdot 10^{-3}$ mole de benzoate d'éthyle alors que l'on devrait en avoir $40 \cdot 10^{-3}$. La concordance est largement dans les limites des erreurs expérimentales.

Conclusion. — Il est possible de remplacer un des groupes alcoxy d'un alcoxyde stannique, par action d'un chlorure d'acide, et de n'en remplacer qu'un. Il est probable qu'il est possible de les remplacer tous successivement en utilisant les proportions voulues de chlorure d'acide.

TROISIÈME PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES

La mise au point des méthodes analytiques appropriées est, sans conteste, d'une importance primordiale lorsqu'il s'agit d'identifier un composé inconnu. Le problème le plus ardu qui se soit posé

dans notre cas est certes le dosage des groupes alcoxy, destiné à remplacer le dosage du carbone et de l'hydrogène, mais même pour le simple dosage de l'étain, il nous a fallu étudier trois méthodes de dosage, dont aucune n'est d'un emploi universel.

A. — Dosage de l'étain.

1^o Cas des composés contenant uniquement les éléments : étain, carbone, oxygène et hydrogène. — C'est le cas des alcoxydes et des produits de leur hydrolyse : on évapore doucement dans un creuset, chauffé par la surface à l'aide d'une lampe à rayons infrarouges, quelques centigrammes de la substance à analyser à laquelle on a ajouté quelques centimètres cubes d'eau et quelques gouttes d'acide nitrique. Quand l'évaporation est terminée, on calcine le tout, au four électrique à 800° C, on obtient de l'oxyde d'étain qu'il suffit de peser. Quand on a affaire aux tétraalcoyl-stannanes, on remplace l'acide nitrique dilué par de l'acide nitrique fumant, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Les écarts entre les différentes mesures effectuées sur une même substance sont inférieurs à 0,3 p. 100 en valeur absolue.

2^o Cas des composés contenant du chlore. — C'est le cas des chloroalcoxydes et des composés d'addition du tétrachlorure d'étain. La méthode ci-dessus conduit à des résultats systématiquement plus faibles que ceux obtenus par les autres méthodes. Il est probable que de l'étain est perdu, lors de l'évaporation, sous forme de tétrachlorure d'étain. On utilise alors l'une des deux méthodes suivantes :

a) Méthode au cupferron. — On dissout un poids exactement connu du produit à analyser (50 mg environ) dans de l'acide chlorhydrique concentré. On neutralise cette solution par l'ammoniaque en présence d'hélianthine. Il se forme un précipité d'hydroxyde stannique. On ajoute alors la moitié de la quantité d'une solution de cupferron à 5 p. 100, qui est théoriquement nécessaire pour précipiter tout l'étain. On voit le précipité changer d'aspect et se transformer en cupferronate. On ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et le reste de la solution de cupferron. De cette façon le précipité apparaît sous forme de gros grains faciles à filtrer. On lave le précipité sur le filtre avec une solution de cupferron à 0,5 p. 100. On filtre sur un creuset Gooch en silice qui peut, sans dommage, être chauffé à 700° C. Cette méthode donne des résultats très précis, mais le filtrat ne peut être utilisé pour le dosage du chlore.

b) Méthode basée sur la précipitation sous forme d'hydroxyde stannique.

Lorsqu'on veut éviter l'inconvénient signalé ci-dessus, on utilise la méthode suivante : le produit à doser est dissous dans de l'acide sulfurique à 20 p. 100. On neutralise par l'ammoniaque, en présence d'hélianthine et dilue à 400 cm³. On ajoute alors 20 g de nitrate d'ammonium et du papier-filtre macéré. On fait bouillir 2 minutes et on filtre sur papier. Le filtrat peut être utilisé pour le dosage du chlore par gravimétrie. Par contre, le dosage du sodium n'est pas possible, dans le cas des composés qui en contiennent en raison de la grande quantité de nitrate d'ammonium introduite dans la solution.

B. — Dosage du sodium.

Deux méthodes ont été utilisées. Elle utilisent le filtrat provenant du dosage de l'étain par la méthode au cupferron.

a) On peut tout simplement évaporer la solution et calciner le résidu à 600° C. A cette température, le chlorure de sodium n'est pas décomposé, mais par précaution on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et réévapore vers 200° C. On obtient du chlorure de sodium en quantité équivalente au sodium contenu dans le produit de départ.

b) Méthode au pyroantimoniate de potassium : on évapore, comme en a) et on calcine. On reprend par HCl dilué, puis on concentre, de façon à avoir une teneur en sodium de l'ordre de 0,5 p. 100. On rend la solution alcaline par quelques gouttes de potasse et on y ajoute en quantité équivalente le réactif suivant : 20 g de pyroantimoniate de potassium dissous dans 500 cm³ d'eau additionnée de 5 cm³ de potasse à 10 p. 100. On ajoute un volume égal d'alcool à 95 p. 100, on filtre le précipité sur Gooch à garniture d'amiante et on sèche à 120° C. Le précipité a pour formule NaSb(OH)₆. Le facteur Na/NaSb(OH)₆ est de 0,09236, ce qui rend la méthode avantageuse par rapport à la précédente. Dans les deux cas, en raison de la teneur très faible en sodium de nos produits, les erreurs restent importantes. Nous estimons que nos dosages de sodium sont entachés d'une erreur qui peut atteindre 0,5 p. 100 en valeur absolue et que cette erreur est plutôt en excès.

C. — Dosage des groupes alcoxy.

Différentes méthodes basées sur l'oxydation chromique sont proposées par la littérature⁽³⁵⁾. Elles utilisent des solutions sulfo-chromiques, nitro-chromiques et argento-sulfo-chromiques. Après avoir

⁽³⁵⁾ H. CORDEBARD, *L'oxydation chromique en analyse quantitative*. Société d'Impressions typographiques, Nancy, 1941.

effectué différents essais nous avons constaté que la reproductibilité des résultats exigeait que l'on se débarrasse au préalable de l'étain et que la meilleure méthode était celle qui utilisait comme liqueur oxydante une solution argento-sulfo-chromique. Pour éliminer l'étain on peut le précipiter sous forme d'hydroxyde et doser l'alcool sur le filtrat, soit effectuer une hydrolyse alcaline, distiller et doser l'alcool dans le distillat. Dans le premier cas, on risque de perdre de l'alcool par évaporation pendant la filtration, dans le deuxième on n'est jamais sûr d'avoir complètement distillé l'alcool. On choisira la méthode à utiliser en fonction de la volatilité de l'alcool, mais dans les deux cas il faut s'attendre à une erreur par défaut. En revanche, il se produit toujours pendant le stade d'oxydation une certaine autodécomposition de la solution oxydante, qui a tendance à introduire une erreur par excès. Nous avons adopté un mode opératoire qui élimine à la fois les erreurs dues à une oxydation incomplète et à l'autodécomposition de la solution : la liqueur oxydante est préparée comme suit : on dissout 5 g de bichromate de potassium dans 150 cm³ d'eau, on ajoute 1 500 g d'acide sulfurique, on profite de l'échauffement qui en résulte pour ajouter 50 g de nitrate d'argent sans qu'il se produise de précipitation, enfin, on complète le mélange à un litre. On introduit alors dans un erlenmeyer, le réactif et la solution à doser, dans des proportions telles que la réduction soit d'environ 50 p. 100 et on chauffe pendant 15 minutes à 115° C. On dilue ensuite le mélange, on ajoute du chlorure de sodium pour éliminer l'argent, puis de l'iode de potassium et on titre l'iode libéré par l'hyposulfite. Pour éliminer les erreurs signalées ci-dessus, on fait un dosage témoin sur une solution synthétique, de concentration voisine de celle de la solution à analyser. Une règle de trois donne alors le titre exact de la solution. En opérant de cette façon, la précision des dosages est de l'ordre du pour-cent en valeur relative.

D. — Dosage du chlore.

1) Cas des halogéno-alcoxydes. — Deux méthodes ont été utilisées : dosage direct : basé sur la méthode de Charpentier et Volhardt appliquée à la solution obtenue en dissolvant le produit à doser dans l'acide nitrique. Cette méthode est entachée d'une erreur due à l'absorption du nitrate d'argent sur l'hydroxyde d'étain.

Dosage par gravimétrie : on opère sur le filtrat obtenu en dosant l'étain par précipitation de l'hydroxyde. On effectue avantageusement ce dosage à l'échelle microanalytique.

Si la méthode volumétrique est plus précise, elle est faussée par

l'adsorption, ce qui fait que finalement les deux méthodes se valent, et l'erreur est estimée à 0,3 p. 100 en valeur absolue.

2) Cas des halogéno-alcoyl-stannanes. — Le problème s'est posé du dosage des halogènes dans les mélanges de tétraalcoyl-stannanes et d'halogéno-alcoyl-stannanes. Les composés du type SnR_3Cl sont les plus difficilement hydrolysés. Nous avons utilisé la méthode de Rupp et Lemke (³⁶) qui consiste à attaquer la substance par l'acide sulfurique et le persulfate de potassium en présence de nitrate d'argent. On dose ensuite l'excès de nitrate d'argent par le sulfocyanure d'ammonium.

E. — Dosage de la pyridine.

En solution aqueuse la pyridine se dose très facilement par la méthode de Spacu (³⁷). Si la pyridine est en solution dans des solvants organiques, il suffit de l'en extraire par l'acide chlorhydrique pour être ramené au cas précédent. Le mode opératoire est le suivant : on ajoute, à la solution de pyridine à doser, une quantité exactement connue, à peu près équivalente de sulfocyanure d'ammonium en solution N/10, puis on ajoute, sous forme de solution à 10 p. 100, du sulfate de cuivre en léger excès. Il se forme un précipité vert de formule : $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{SCN})_2$. On filtre, porte le filtrat à un volume connu et on prélève une partie aliquote. On y ajoute un volume connu de nitrate d'argent en solution N/10 et on titre l'excès de nitrate d'argent par le sulfocyanure d'ammonium. Nous avons montré que l'on peut également opérer par gravimétrie. On filtre sur Gooch de silice et on calcine. A mesure que la température augmente, le précipité se transforme d'abord en sulfure cuivreux, qui s'oxyde à l'air en sulfate de cuivre. Puis on a une nouvelle transformation qui conduit à l'oxyde de cuivre :

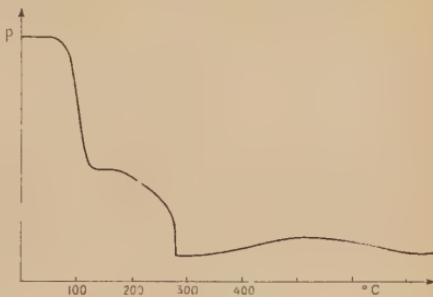


Fig. 9. — Courbe thermogravimétrique de la thermolyse du complexe : $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{SCN})_2$.

(³⁶) D. C. RUPP et O. LEMKE, *Z. Analys. Chem.*, 1934, **97**, 180.

(³⁷) G. SPACU, *Anal. Chem.*, 1924, **64**, 330.

Une mole de sulfure cuivreux est finalement remplacée par deux moles d'oxyde de cuivre et ceci sans changement de poids. La formation des composés intermédiaires est évidente sur la courbe d'enregistrement thermogravimétrique (fig. 9). On voit nettement un premier palier correspondant à $\text{Cu}(\text{Py})_2$, $(\text{SCN})_2$, celui-ci se décompose vers 110° C en donnant $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, stable jusqu'à 270° , mais qui se décompose à son tour en donnant SCu_2 . Puis le poids augmente avec l'apparition du sulfate, transformation qui est complète à 570° C . Le sulfate se décompose ensuite vers 600° C et la courbe redescend jusqu'à une hauteur égale à celle qui correspondait au sulfure cuivreux. Cette courbe a été enregistrée avec une vitesse de chauffage de 25° C par heure.

ANNEXE I

DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES

Deux méthodes étaient utilisables *a priori* : la cryoscopie et l'ébulloscopie, notre préférence est allée à la méthode ébulloscopique utilisée par Bradley et Wardlaw. Due à Menzies et Wright⁽³⁸⁾, elle présentait l'avantage de permettre des comparaisons avec les résultats déjà obtenus pour les autres alcoxydes.

L'originalité de la méthode consiste dans l'emploi d'un thermomètre différentiel à eau. Reportons-nous à la figure 10. Si le liquide qui bout dans le réservoir R est le solvant pur, les deux réservoirs A et A' sont à la même température ; il y règne donc la même pression : la pression de vapeur saturante du liquide thermométrique (ici de l'eau) à la température d'ébullition du solvant. Donc l'eau sera au même niveau dans les deux branches du capillaire. Si maintenant on remplace le solvant pur par une solution de concentration connue du produit dont on veut mesurer la masse moléculaire, A est à la température $T + dT$ d'ébullition de la solution et A' à la température T d'ébullition du solvant pur, donc les pressions dans les deux réservoirs sont respectivement $p + dp$ et p , pressions de vapeur saturante du liquide thermométrique aux températures T et $T + dT$. Il en résulte une différence de niveau entre les deux branches du capillaire qui mesure dp en millimètres d'eau. On dispose de tables numériques qui donnent dT en fonction de dp et de T . On peut donc calculer la masse moléculaire du corps dissous par application de la loi de Raoult. Néanmoins, il faut introduire

⁽³⁸⁾ W. C. ALAN-MENZIES, L. SIDNEY et W. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, 2309.

une correction. En effet, il y a constamment une certaine quantité de solvant qui est en train de ruisseler le long des parois et de redescendre dans le réservoir R ; de ce fait, la concentration de la solution au moment de la mesure n'est pas exactement la concentration initiale. Pour en tenir compte, on a gradué en centimètres cubes le réservoir R. A la fin de la mesure on arrête brusquement l'ébullition en plongeant la partie inférieure de l'appareil dans l'eau froide ; on lit aussitôt le volume de la solution et c'est ce volume que l'on utilise pour le calcul de la concentration de la solution. On obtient par cette méthode des résultats dont les écarts entre deux mesures identiques sont de l'ordre de quelques pour-cent. La durée normale d'une mesure est d'environ un quart d'heure. Toutes les valeurs expérimentales de degrés d'association citées ont été obtenues par cette méthode, qui nous a donné entière satisfaction. Les concentrations utilisées étaient de l'ordre de 2 à 5 p. 100 et les différences de niveau observées de 1 à 1,5 cm. En tenant compte de l'instabilité des niveaux et de l'erreur de lecture, nous estimons que l'erreur sur les masses moléculaires est de l'ordre de 3 p. 100.

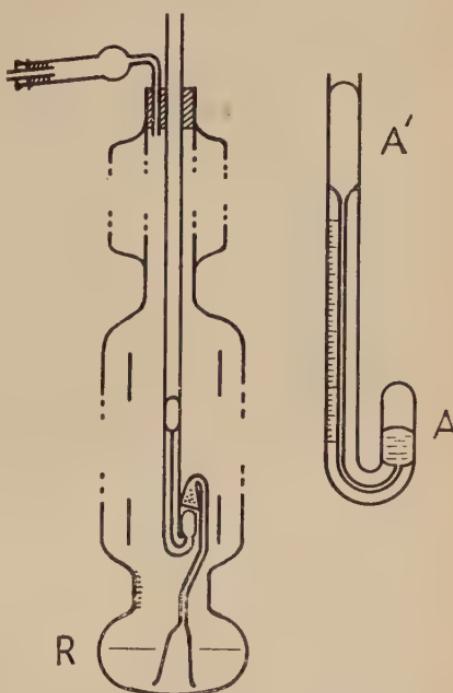


Fig. 10. — Schéma de l'appareil utilisé pour la mesure des masses molaires par ébullioscopie.

ANNEXE II

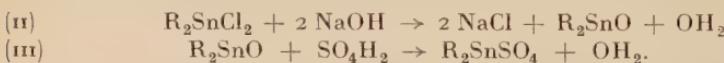
PRÉPARATION DES TÉTRAALCOYL-STANNANES

Nous avons été obligés de préparer les tétraalcoyl-stannanes pour pouvoir les identifier par chromatographie en phase vapeur dans les mélanges résultant de l'action des organo-magnésiens mixtes sur

les alcoxydes stanniques. Ces composés ont fait l'objet d'études approfondies, citons en particulier les travaux de Krause. Notre choix s'est porté pour cette préparation sur la méthode suivante : action des organo-magnésiens mixtes sur le tétrachlorure d'étain :



Le remplacement des atomes de chlore du tétrachlorure d'étain se fait comme dans le cas du silicium, par étapes. L'alcoylation complète présente quelques difficultés et, même si on emploie un excès de magnésien, le tétraalcoyl-stannane obtenu est souillé de chlorostannanes dont il faut le débarrasser. D'après Krause (31), on agite le produit en solution éthérée avec une solution hydro-alcoolique saturée de fluorure de potassium. Il se forme un précipité de R_3SnF . Cette méthode permet, en principe, d'éliminer aussi les dichloro-stannanes par formation du complexe $\text{R}_2\text{SnF}_2 \cdot 2 \text{FK}$ soluble dans l'eau. Mais il est plus efficace de faire un traitement à la soude à 30 p. 100, ce qui transforme les dichloro-stannanes en oxydes de dialcoyl-étain, que l'on peut extraire par l'acide sulfurique sous forme de sels de dialcoyl-étain, suivant les réactions :



En ce qui concerne les trichloro-stannanes, ils sont rapidement hydrolysés en milieu aqueux légèrement alcalin, ce qui est le cas lors de l'hydrolyse de l'excès de magnésien, en acides stanniques RSnO.OH qui sont insolubles et se trouvent de ce fait éliminés :



Ces chlorures d'alcoyl-stannanes peuvent, en dehors de la réaction incomplète, se former par action de l'acide chlorhydrique sur les tétraalcoyl-stannanes. C'est ce qui se produit si on utilise l'acide chlorhydrique pour hydrolyser l'excès de magnésien. C'est pourquoi nous avons préféré hydrolyser le magnésien par l'eau et filtrer le précipité de magnésie. En fait, la réaction (i) nous a presque toujours donné un produit pur, sauf pour le tétra-*n*-propyl-stannane où l'analyse par chromatographie en phase vapeur a montré l'existence de trois composés dans le produit brut. Deux autres cas se sont révélés assez délicats : celui du tétraamyl-tertiaire-stannane et celui du tétraméthyl-stannane. Dans le premier, la difficulté réside dans la préparation du magnésien tertiaire, mais, en suivant une recette due à Whitemore et Badertscher (39), nous avons pu obtenir dans d'excellentes conditions le chlorure d'amyl-tertiaire-magnésium. Dans le

(39) F. WHITEMORE et BADERTSCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1559.

deuxième, c'est la faible différence entre les températures d'ébullition du tétraméthyl-stannane et du benzène qui nous a obligé à utiliser un mode opératoire assez particulier. Nous ne parlerons dans la partie expérimentale que de ces trois cas. On peut se demander si, lorsqu'on obtient les composés $\text{SnR}_{4-x}\text{Cl}_x$, l'halogène provient d'une substitution incomplète, ou s'il vient du magnésien. À notre avis, il peut provenir des deux et, en tout cas, il provient en partie du magnésien et nous avons pour cela deux arguments :

— La possibilité pour le magnésien d'introduire l'halogène est prouvée par le fait que dans la préparation à partir des alcoxydes on obtient également des halogéno-stannanes.

— Nous avons fait un essai de préparation avec du tétrachlorure d'étain et du bromure *n*-propyl-magnésium, les pics des halogéno-stannanes étaient moins importants mais dédoublés. Si on emploie le tétrabromure d'étain et du chlorure de *n*-propyl-magnésium, les pics sont également doubles. Il semble en outre que, dans ce dernier cas, il se forme davantage de chloro-stannanes qu'il ne se formait de bromo-stannanes, dans le cas précédent, donc il est avantageux d'utiliser les bromures d'alcoyles plutôt que les chlorures d'alcoyl-magnésium.

Partie expérimentale. — 1° **Tétra-*n*-propyl-stannane.** — C'est le cas le plus compliqué, car il groupe la totalité des techniques utilisées pour les autres tétraalcoyl-stannanes. On prépare 1/2 mole de chlorure de *n*-propyl-magnésium, suivant la méthode habituelle. Puis on y ajoute, goutte à goutte en agitant, 16,3 g de tétrachlorure d'étain, en solution dans 50 cm³ de benzène. La réaction est exothermique, il apparaît des fumées blanches et un précipité de chlorure de magnésium. Quand tout le tétrachlorure a été ajouté, on chauffe sous reflux pendant deux heures. On laisse refroidir, puis on détruit l'excès de magnésien par l'eau et filtre la magnésie. On décante la couche éthérée, sèche, évapore l'éther et on distille sous 15 mm Hg à 115°-120° C. On obtient un produit (6,8 g) d'odeur très désagréable. Ce produit donne par chromatographie en phase vapeur trois pics (fig. 11 a) que l'on attribue aux composés SnPr_4 ; SnClPr_3 ; SnCl_2Pr_2 . Pour purifier ce produit on le met en solution dans l'éther (25 cm³), puis on y ajoute une solution hydroalcoolique (I : I) saturée de fluorure de potassium. On place le tout sur un agitateur magnétique pendant 24 heures. Il se forme un précipité de SnPr_3F que l'on filtre. Après séchage, on constate (fig. 11 b) que le deuxième pic s'est abaissé nettement et le troisième légèrement. En effet, SnCl_2Pr_2 est en partie éliminé, en passant dans la couche aqueuse sous forme de SnPr_2F_2 , 2 FK ce qui permet d'identifier ces deux pics. Pourachever la purification, on ajoute au mélange un volume à peu près égal (10 cm³) de soude à 30 p. 100, on agite.

on laisse en contact pendant une heure, puis on décante, lave à l'eau pure, puis à l'acide sulfurique et encore une fois à l'eau, puis on sèche. En repassant à la chromatographie, il ne reste pratiquement

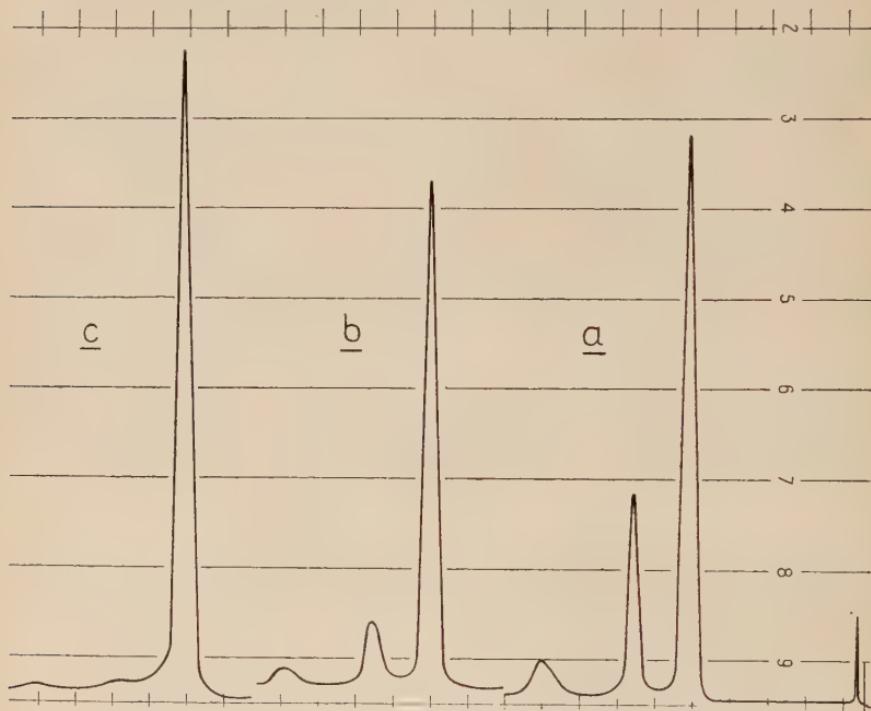


Fig. 11. — Chromatogrammes du tétra-*n*-propyl-stannane préparé à partir du tétrachlorure d'étain.

qu'un pic (fig. 11 c). On a à la fois purifié le produit et identifié le pic qui doit être attribué au tétra-*n*-propyl-stannane. Dans tous les autres cas, la réaction (i) nous a fourni directement le tétraalcoyl-stannane pur, sans autre traitement qu'une simple distillation.

2° Tétraméthyl-stannane. — Dans le cas de la préparation du tétraméthyl-stannane, on ne peut pas diluer le tétrachlorure d'étain avec du benzène, dont la température d'ébullition est trop voisine de celle du téraméthyl-stannane. On peut donc ajouter du tétrachlorure d'étain pur dans le magnésien, ce qui est désagréable, car la réaction est violente surtout à cause de l'éther avec lequel le tétrachlorure réagit brutalement pour donner $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$. Mais il est préférable de préparer à part le composé $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$, en ajoutant du tétrachlorure dans de l'éther bien refroidi. On sépare l'éthérate,

que l'on ajoute sous forme solide dans le magnésien, la réaction est alors calme et c'est cette solution que nous avons adoptée.

3° Tétraamyl-tertiaire-stannane. — La principale difficulté pour préparer ce composé est la préparation du chlorure d'amyl-tertiaire-magnésium. Les magnésiens tertiaires ont fait l'objet des travaux de Gilman (⁴⁰) et de Whitemore (³⁹). C'est la méthode décrite par ce dernier que nous avons utilisée. Une fois amorcée, la réaction marche très bien et le rendement en magnésien est de l'ordre de 75 p. 100. Nous avons utilisé l'addition d'un peu de bromure d'éthyle pour faciliter le démarrage de la réaction. Le mode opératoire est le suivant : sur 18,7 g de magnésium activé, on verse 40 cm³ d'un mélange (M) composé de 83 g de chlorure d'amyle tertiaire et de 390 cm³ d'éther. Au bout de 15 minutes la réaction démarre. On chauffe alors doucement et on ajoute à raison d'une goutte par seconde 300 cm³ du mélange (M), puis on dilue ce qu'il en reste avec 200 cm³ d'éther et on l'ajoute à la même vitesse. On chauffe sous reflux pendant 12 heures, le magnésium se dissout complètement. On procède ensuite pour la préparation du tétraamyl-tertiaire-stannane comme pour les autres organo-stanniques, le rendement de 40 p. 100 est médiocre bien que l'excès de magnésien soit de 100 p. 100 :

Anal. : Sn(Am_t)₄ : Mes p. 100 : Sn, 29,0. — Calc. : Sn, 29,5.
Eb : 13 mm Hg : 140° C ; Eb : 19 mm Hg : 157° C.

La température d'ébullition du tétraamyl-tertiaire-stannane est nettement inférieure à celle des autres tétraamyl-stannates isomères, mais se place normalement par rapport à celles-ci ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous :

TABLEAU X

Radical du tétraamyl-stannane	Température d'ébullition °C/13 mm Hg
Am _n	191
CHMePr _n	182
CHEt ₂	179
Am _i	176
Am _t	140

(⁴⁰) H. GILMAN et ZOELLNER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1928, 47, 1058.

Conclusion. — La préparation des tétra-alcoyl-stannanes s'effectue sans difficulté par action des organo-magnésiens mixtes sur le tétra-chlorure d'étain, on obtient aisément des produits purs avec un rendement très satisfaisant.

ANNEXE III

ÉLIMINATION DU BENZÈNE DANS UN MÉLANGE PAR LE CYANURE DE NICKEL AMMONIACAL

Le procédé utilisé pour éliminer le benzène d'un mélange s'inspire du dosage du benzène par la méthode de Hofman et Hoechtlén (33) et repose sur la formation d'un complexe de formule : $\text{Ni}(\text{CN}_2) \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, entre le benzène et le cyanure de nickel ammoniacal. Ce complexe n'est d'ailleurs pas très stable et son utilisation pour

le dosage présente quelques difficultés, mais il se prête très bien à l'élimination du benzène dans un mélange, dont il ne peut être séparé par les méthodes habituelles. Le complexe $\text{Ni}(\text{CN}_2) \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ se décompose dès la température ordinaire et se transforme en $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$, qui est stable jusqu'à 150°C (fig. 12) et pour le dosage du benzène il est préférable de le peser sous cette forme. Pour obtenir une précipitation totale, il y a lieu d'opérer à un pH bien défini, la méthode originale

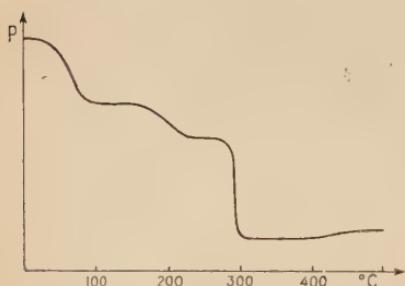


Fig. 12. — Courbe thermogravimétrique de la thermolyse du complexe : $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

étant quelque peu empirique, nous avons essayé de rationaliser le mode opératoire en étudiant l'influence du pH sur la précipitation. Nous avons fait des essais sur des quantités connues de benzène à un pH variant de 9,5 à 10,9 et étudié l'écart en pour-cent entre la quantité de benzène introduite et la quantité de benzène mesurée. Les résultats sont les suivants :

pH	9,5	10,1	10,4	10,5	10,55	10,6	10,65	10,9
Ecart en p. 100.	41,6	13,65	3,65	0,84	-0,07	-1,36	-2,1	-6,6

Mode opératoire. — On introduit dans un bêcher la quantité convenable de cyanure de nickel ammoniacal. On place le tout sur

un agitateur et on ajoute de l'acide acétique à 50 p. 100 en suivant la variation du pH au pH-mètre. Quand le pH a la valeur convenable : 10,5, on verse dans le bécher la solution benzénique à analyser et on continue à agiter pendant 5 minutes. On filtre sur creuset Gooch, lave à l'éther et porte le creuset à l'étuve à 110° C jusqu'à constance de poids. Si on veut simplement éliminer le benzène d'une solution on filtre le mélange et on sépare la couche aqueuse de la couche organique.

ANNEXE IV

MONTAGES DE DISTILLATION SOUS PRESSION RÉDUITE

Deux montages ont été utilisés : l'un classique pour des pressions variant de 0,05 à 4 mm, l'autre utilisé pour des pressions très faibles est un montage du type : distillation moléculaire. Le premier montage est conçu suivant le schéma classique, en tenant compte des exigences particulières propres au cas des alcoxydes. Il nous a permis de distiller presque tous les alcoxydes dérivant d'alcools ramifiés. Dans la série normale nous avons pu distiller les alcoxydes *n*-amylique et *n*-hexylique, à condition de consentir à la décomposition d'une partie importante du produit de départ. Il était donc nécessaire d'effectuer la distillation sous des pressions plus faibles.

L'obtention d'un vide de l'ordre de 10⁻³ mm de mercure n'est pas un problème difficile, mais sous des pressions aussi faibles le passage des vapeurs à travers un appareil tortueux est un obstacle important à la distillation et il est nécessaire d'utiliser le procédé connu sous le nom de distillation moléculaire, dans lequel la distance entre la surface où se produit l'évaporation et la surface du condenseur est inférieure au libre parcours moyen des molécules. Dans une distillation classique, la distillation commence à une température bien définie, il y a ébullition et il se crée un équilibre dynamique entre le liquide et la vapeur : parmi les molécules qui s'évaporent, bon nombre se reconduisent ensuite. Dans la distillation moléculaire il n'y a pas de température d'ébullition, la distillation a lieu à n'importe quelle température pourvu qu'il y ait un gradient de température entre le produit à distiller et le condenseur. La molécule qui passe à l'état de vapeur va directement au condenseur sans subir de choc et toute

molécule vaporisée ne peut repasser dans la phase liquide. Nous avons pu effectuer les premiers essais de distillation moléculaire de nos alcoxydes grâce à l'amabilité de la Compagnie Générale de Radiologie qui avait mis à notre disposition une installation complète dans sa station d'essais à Issy-les-Moulineaux. Cet essai avait porté sur le tétraheptoxyde stannique normal, qui s'était avéré distillable à 120° C sous $0,4 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure. Le coût d'une telle installation dépassant les possibilités budgétaires, nous avons conçu et réalisé au laboratoire une installation de distillation moléculaire en nous inspirant du montage de la C. G. R. Le matériel de pompage était fourni par la C. G. R., la robinetterie et les pièges en verre étaient réalisés par « Toulabo » et la cellule de distillation est une cellule Raoul et Meunier fournie par « Prolabo ». Avant de réaliser ce montage, nous avons fait une estimation des conditions à réaliser pour obtenir une distillation à une vitesse raisonnable. Dans les conditions de la distillation moléculaire, seules les molécules superficielles entrent en jeu dans le processus de distillation et la diffusion des molécules vers la surface est un facteur d'autant plus important qu'aucune ébullition ne réalise l'agitation du produit qui distille. Nous ne pouvions agir sur ces facteurs qu'en utilisant un appareil de distillation en couche mince circulante, irréalisable ici pour deux raisons : les produits sont trop visqueux pour pouvoir les faire circuler et, en fin de distillation, il reste un résidu solide important, ce qui exige un appareil dont le nettoyage soit très facile. Les essais nous avaient montré qu'il nous fallait réaliser une pression de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure pour pouvoir distiller à une température raisonnable. Le problème se ramenait donc à concevoir un groupe de pompage qui ait un débit suffisant pour maintenir cette pression malgré la décomposition qui accompagne la distillation et ceci à travers rodages, raccords, robinets et pièges. Si on admet comme suffisante une vitesse de distillation d'une goutte par 5 minutes et si on estime la masse de cette goutte à 5 cg, si on suppose une décomposition assez importante, disons 1 p. 100, c'est, à chaque minute, 0,1 mg de produit qui se décompose. La masse moléculaire des alcoxydes se situe aux environs de 500 et une molécule d'alcoxyde se décomposant pour donner SnO_2 libère quatre groupes R ou OR qui peuvent se retrouver sous forme de quatre molécules d'alcool, d'aldéhyde ou d'hydrocarbures, qui sont gazeux dans les conditions moyennes de distillation : 130° C, 10^{-3} mm de mercure. C'est donc $0,8 \cdot 10^{-6}$ mole de gaz qu'il faut pomper par minute, dont le volume, dans les conditions ci-dessus est : 20,35 litres, ce qui exige un débit de pompage de 0,339 litre/seconde. Entre l'ampoule à distiller et la pompe à diffusion il y a : un robinet-écran, deux pièges à air liquide, un robinet à trois voies et un tuyau de caoutchouc de 50 cm de long. Tous

ces dispositifs constituent un obstacle au pompage dont il faut tenir compte. La résistance qu'oppose au passage d'un gaz un dispositif quelconque s'exprime par sa conductance F :

$$F = \frac{Q}{P_2 - P_1}.$$

Q étant le volume de gaz ramené à la pression de 1 p. qui traverse le dispositif quand la différence de pression entre les deux extrémités est $P_2 - P_1$. Par analogie avec la loi d'Ohm, on écrit :

$$P_2 - P_1 = Q(1/F) = QR$$

et R est appelé résistance. Dans les canalisations complexes les résistances se calculent comme les résistances électriques. Si S_p est le débit de la pompe et F la conductance totale des canalisations entre la pompe et l'ampoule à distiller et si S est le débit à l'entrée de l'ampoule, $1/S$ et $1/S_p$ sont assimilables à des résistances et on peut appliquer la relation :

$$1/S = 1/S_p + 1/F.$$

On a alors le débit utile :

$$S = S_p \cdot F / (S_p + F).$$

Il nous faut donc évaluer F. Les facteurs F des conduits de forme géométrique simple sont calculables par la formule de Knudsen :

$$F = 1/W \cdot \sqrt{\varphi}$$

où φ est la densité du gaz à la pression de 1 bar et à la température de 27°C et W une constante qui tient de la forme géométrique et des dimensions du dispositif et qui est donnée par la formule :

$$W = 3/16 \sqrt{2\pi} \int_0^l H/A^2 dl$$

où, l est la longueur du tube ;

H est le périmètre de la section droite du tube ;

A est la surface de la section droite du tube.

Les calculs ont été faits pour l'air à 25°C pour les canalisations de forme géométrique simple. Si on opère avec un autre gaz de masse moléculaire M et à une température T, il faut multiplier F par le facteur $\sqrt{29/M} \cdot \sqrt{T/298}$ pour tenir compte de la variation de la densité gazeuse. Nous ne reproduirons pas le calcul propre à

notre installation qui est un calcul numérique sans intérêt. On a trouvé pour le facteur F de l'installation complète, dans les conditions d'emploi : 0,523 litre/seconde. Le débit de la pompe doit donc être tel que :

$$1/0,339 = 1/S_p + 1/0,523.$$

Ce qui donne $S_p = 0,97$ litre/seconde, soit 58,2 litres/minute.

La pompe que nous utilisions est une pompe à diffusion d'huile CII 63-10 de la G. G. R. ; son débit est de 170 litres/seconde sous 10^{-3} mm de mercure, ce qui est suffisant si la décomposition n'est pas trop importante. Ce débit de 170 litres/seconde peut paraître excessif, mais remarquons que, si le taux de décomposition passe à 1,5 p. 100, on trouve pour le débit $S_p = 1\ 200$ litres/minute. Il est évident que les conditions imposées par la conception de l'amphoule à distiller et par l'instabilité des produits de départ font que la pompe travaille dans de mauvaises conditions. Une brusque décomposition du produit suffirait à la désamorcer, c'est d'ailleurs ce qui était arrivé lors des premiers essais, mais ceci ne s'est jamais produit avec notre installation ce qui montre, en passant, que sous 10^{-3} mm de mercure, on peut distiller les alcoxydes stanniques avec un taux de décomposition qui n'est pas supérieur à 2 p. 100. Pour amorcer la pompe à diffusion nous nous sommes conformés aux indications du constructeur en utilisant une pompe à palettes C. G. R. A-25.

CONCLUSION

Le but de notre travail était de préparer une série d'alcoxydes de l'étain tétraivalent suffisamment importante pour pouvoir tirer, sur leurs propriétés, des conclusions valables pour tous ces alcoxydes.

Dès le début de ce travail, de graves difficultés, à caractère purement expérimental, ont surgi en raison de l'extrême sensibilité de ces produits à l'humidité, sensibilité incomparablement plus grande que celle qui a été constatée pour tous les alcoxydes connus. On peut dire qu'un alcoxyde de l'étain tétraivalent qui a été en contact avec l'atmosphère ne serait-ce qu'un instant est détruit. Ce qui fait que la série d'alcoxydes que nous présentons n'est pas aussi complète que nous l'aurions souhaitée. Même après ce travail, on ne peut pas dire que la préparation des alcoxydes de l'étain tétraivalent soit chose aisée.

Longtemps nous n'avons obtenu que les premiers termes, qui sont des solides infusibles et indistillables, ceci en raison de leur nature polymère. Ce n'est qu'après avoir obtenu le diéthylate de tétraéthoxyde d'étain que nous avons pu obtenir, par alcoolysc, des

alcoxydes dérivant d'alcools plus élevés qui sont liquides, monomères et distillables, bien qu'il faille dans certains cas recourir à la distillation moléculaire. La température d'ébullition s'élève lorsque la longueur du radical alcoyle augmente parallèlement à l'augmentation de la masse moléculaire. Mais, pour un nombre d'atomes de carbone donné, la température d'ébullition est abaissée par une ramifications du radical alcoyle. On remarque d'ailleurs que la variation de la température d'ébullition est rigoureusement parallèle à celle de la masse moléculaire mesurée par ébullioscopie dans un solvant donné. La distillation de ces produits a lieu sans décomposition notable sous des pressions de l'ordre du millième de millimètre de mercure, par contre sous des pressions de l'ordre du millimètre de mercure, quand la distillation est possible, elle a lieu avec une décomposition importante. Ceci nous a obligé à réaliser une installation de distillation moléculaire.

L'hydrolyse de ces composés a été étudiée dans différentes conditions. Les produits de cette hydrolyse sont des produits condensés, variables suivant les conditions expérimentales.

L'étude thermogravimétrique a permis d'étudier la stabilité thermique, bien que les produits volatils qui se forment n'aient pas été étudiés.

La réaction d'alcoolysis a fait l'objet d'une étude approfondie sous un double aspect :

- aspect préparatif : passage d'un alcoxyde correspondant à un alcool donné à l'alcoxyde correspondant à un autre alcool ;

- aspect cinétique de la réaction elle-même, dans le cas où l'alcool à substituer est le moins volatil.

L'action des magnésiens a fait l'objet de recherches systématiques, en faisant varier à la fois le radical du magnésien et celui de l'alcoxyde. Le passage aux tétraalcoyl-stannanes est très facile et se fait avec un excellent rendement.

L'étude de la désalcoylation par les chlorures d'acides a été amorcée, dans le cas de l'action des chlorures d'acétyle et de benzoyle sur le stannate d'éthyle.

Ce travail a nécessité la mise au point de nombreuses méthodes analytiques, appropriées à chaque cas, et fait appel à de nombreuses techniques expérimentales :

- Les rayons X ont servi à identifier les espèces chimiques minérales au cours des essais de préparation.

- La chromatographie en phase vapeur a, pour la première fois, été appliquée à des organo-métalliques. Elle a permis, en outre, des déterminations précises de rendements de réactions et le contrôle de tous les produits de départ.

- L'emploi de la thermobalance a permis une étude rapide de la stabilité thermique.

— La distillation moléculaire a permis de purifier les alcoxydes supérieurs.

Sans prétendre mettre un point final à la question, ce travail vient apporter une contribution à la connaissance des alcoxydes métalliques. De nombreuses études sont encore à faire, mais toute recherche portant sur ces produits est presque une « aventure » en raison de l'extrême sensibilité de ces alcoxydes à l'humidité et ce n'est sans doute pas demain que ce chapitre sera épuisé.

*Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de
l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences
de Strasbourg.*

ANNEXE

LISTE DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV connus en date du 18 octobre 1960.

$\text{Sn}(\text{OMe})_4$.	A. MAILLARD, A. DELUZARCHE et J.-C. MAIRE. — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1957, 989 (9 avril 1957).
$\text{Sn}(\text{OEt})_4$.	J. MEERWEIN et E. GESCHKE. — <i>J. prakt. Chem.</i> , 1937, 147 , 211.
$\text{Sn}(\text{OEt})_4$, 2 EtOH.	P. A. THIESSEN et O. KÖRNER. — <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , 1931, 83 , 195.
$\text{Sn}(\text{OPr}_n)_4$.	A. MAILLARD, A. DELUZARCHE et J.-C. MAIRE. — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1957, 989.
$\text{Sn}(\text{OPr}_i)_4$.	D. C. BRADLEY, E. V. CALDWELL et W. WARDLAW. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1957, 4775 (31 juillet 1957). <i>Id.</i>
$\text{Sn}(\text{OPr}_i)_4$, Pr _i OH.	A. MAILLARD, A. DELUZARCHE et J.-C. MAIRE. — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1957, 989.
$\text{Sn}(\text{OBu}_n)_4$.	D. C. BRADLEY, E. V. CALDWELL et W. WARDLAW. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1957, 4775. <i>Id.</i>
$\text{Sn}(\text{OBu}_s)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1960, 251 , 1292. <i>Id.</i>
$\text{Sn}(\text{OBu}_t)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{OAm}_n)_4$.	D. C. BRADLEY, E. V. CALDWELL et W. WARDLAW. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1957, 4775.
$\text{Sn}(\text{OAm}_i)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1960, 251 , 1292.
$\text{Sn}(\text{OCHMePr}_n)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1960, 251 , 1292.
$\text{Sn}(\text{OCHEt}_2)_4$.	D. C. BRADLEY, E. V. CALDWELL et W. WARDLAW. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1957, 4775.
$\text{Sn}(\text{OAm}_t)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{O-Hex}_n)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{OCHMeBu}_n)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{OCET}_2\text{Me})_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1960, 251 , 1292. <i>Id.</i>
$\text{Sn}(\text{O-Cyclohexyl})_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{O-Phényl})_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{O-Hept}_n)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1960, 251 , 1292.
$\text{Sn}(\text{OCHEtBu}_n)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{OCET}_3)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>Thèse Strasbourg</i> , 1961.
$\text{Sn}(\text{O-Oct}_n)_4$.	J.-C. MAIRE. — <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1960, 251 , 1292.

LES SYSTÈMES GALLIUM-SODIUM ET GALLIUM-POTASSIUM (*)

Par PIERRE FESCHOTTE

INTRODUCTION

Les premières études effectuées sur les alliages du gallium avec les métaux alcalins remontent à plusieurs décades : c'est en effet dès 1932 que Puschin, Stepanovic et Stajic (¹) ont publié les résultats très partiels, il est vrai, de leurs recherches sur ce sujet, dans le cadre d'une étude systématique beaucoup plus vaste sur les alliages du gallium avec les métaux lourds de la famille du zinc et de l'étain, ainsi qu'avec le bismuth. Nous apprenons par ces auteurs qu'un mélange de gallium avec 15 at. p. 100 de sodium donne une combinaison fondant au-delà de 450°. Un peu plus tard, Zintl et Kaiser, guidés par leur étude sur les éléments capables de donner des ions négatifs (²), signalent que des alliages de gallium contenant 50 à 70 at. p. 100 de sodium se décomposent lentement dans l'ammoniac liquide en donnant l'amidure alcalin et une poudre noire qui pourrait bien être du gallium métallique. Il résulte de leur travail que le gallium et ses homologues ne peuvent exister sous forme d'ion négatif, cette propriété étant réservée aux seuls éléments situés dans le système périodique aux quatre dernières places précédant un gaz rare. Nous savons donc par eux que si le gallium s'unit au sodium sous la forme d'une ou plusieurs combinaisons, celles-ci ne pourront pas posséder la structure ionique d'un sel.

Enfin Gilfillan et Bent (³) ont remarqué qu'un mélange de gallium avec 33 at. p. 100 de sodium réagit vers 100° C en dégageant beaucoup de chaleur ; l'alliage obtenu est infusible à la température d'un

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le janvier 1962 devant la Commission d'examen.

(¹) N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIC et V. STAJIC, *Z. anorg. Chem.*, 1932, **209**, 333.

(²) E. ZINTL et H. KAISER, *Z. anorg. Chem.*, 1933, **241**, 121.

(³) E. S. GILFILLAN et H. G. BENT, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, **56**, 1661.

brûleur Bunsen et il est très lentement attaqué par l'acide sulfurique 6 N. Sur la base de mesures électrochimiques, ces mêmes auteurs attribuent au sodium une solubilité dans le gallium de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ at. p. 100.

L'action du gallium sur le potassium est encore plus mal connue : selon Bergstrom (4), le potassium dissous dans l'ammoniac liquide réagit lentement sur le gallium en donnant un alliage gris noir riche en gallium. Gilfillan et Bent attribuent au potassium une solubilité extrêmement faible dans le gallium : $7 \cdot 10^{-6}$ at. p. 100 à 20° C.

Le diagramme d'état, la formule des composés susceptibles de se former ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques encore inconnus méritaient cependant une étude plus détaillée, ceci pour deux raisons :

1) La production de gallium métallique se fait de plus en plus selon un procédé électrolytique mis au point par P. de la Bretèque (5) pour extraire ce métal des lessives alcalines utilisées dans la préparation de l'aluminium par le procédé Bayer. La connaissance détaillée du diagramme gallium-sodium pouvait éventuellement apporter sa contribution à la mise en œuvre de l'extraction du gallium.

2) Dans le cadre du système périodique, la combinaison, avec les autres éléments, des métaux les plus électropositifs de la première colonne produit toute une gamme de composés, depuis les sels du type NaCl jusqu'aux composés intermétalliques tels que NaCd₂ en passant par des intermédiaires du type Na₃Bi ou NaBi. Depuis de nombreuses années, les chimistes se sont penchés sur ces différentes combinaisons avec le désir de mieux connaître le domaine de validité des règles de valence et de la loi des proportions définies, afin aussi d'élucider les raisons pour lesquelles on passe d'une manière continue de la liaison ionique à la liaison métallique et du composé stoechiométrique à la miscibilité totale dans l'état solide.

C'est dans le cadre de ces préoccupations que nous avons voulu rassembler le plus de renseignements possible sur l'action du gallium vis-à-vis des métaux alcalins. Après avoir mis au point un instrument analytique sûr, en particulier pour le dosage de très petites quantités de gallium par colorimétrie, nous avons tenté d'établir, aussi complètement que le permettent des conditions expérimentales délicates, les deux diagrammes correspondant aux systèmes gallium-sodium et gallium-potassium, en prenant soin de recouper par des mesures physiques et chimiques variées les résultats de l'analyse thermique.

(4) F. W. BERGSTROM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1839.

(5) Pierre DE LA BRETEQUE, Études sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine, Thèse de Doctorat (Aix-Marseille) et *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 48.

L'allure même de ces diagrammes nous a conduit à formuler deux remarques d'ordre général qui permettront d'éviter des erreurs dans l'établissement des diagrammes d'état comportant une lacune de miscibilité à l'état liquide.

CHAPITRE PREMIER

Mise au point de l'instrument analytique.

Si la composition initiale des alliages du gallium avec les métaux alcalins peut être connue exactement par pesée des constituants, elle est cependant susceptible de se modifier plus ou moins au cours des traitements thermiques nécessaires pour fondre et homogénéiser ces alliages. Des pertes notables par volatilisation du métal alcalin rendent indispensable l'analyse des échantillons étudiés, soit par dissolution totale de l'alliage, soit par l'étude des produits déposés sur les parois froides de l'appareil au cours du chauffage à température élevée. Connaissant la cinétique de formation de ces pertes et la composition du dépôt formé, il est possible de chauffer plusieurs fois l'alliage dans des conditions exactement connues qui permettent de calculer les pertes par volatilisation et la composition de l'alliage restant. On évite ainsi son analyse destructive.

Deux méthodes de dosage ont été étudiées en fonction de ces besoins :

1) Gravimétrie du gallium (de 20 à 100 mg) sous forme d'oxyde Ga_2O_3 , pour la plupart des alliages.

2) Colorimétrie de l'ion Ga^{3+} (de 5 à 100 γ de métal) avec l'aluminon comme réactif, pour les produits de la volatilisation des alliages, pour les solutions d'attaque de ces alliages par l'alcool, enfin pour l'étude du liquidus dans la région du diagramme d'équilibre thermique pauvre en gallium (0 à 5 p. 100).

Mise en solution des alliages. — L'attaque se fait d'une manière très différente suivant la composition initiale : par l'alcool absolu s'il existe du sodium libre, par l'acide sulfurique 2 N pour les combinaisons et par ce même acide concentré et chaud en présence d'un peu d'eau oxygénée s'il s'agit de dissoudre le gallium restant.

Par cette méthode, la dissolution totale de 1 g de gallium demande moins de 5 minutes, sans risque de perte.

Dosage gravimétrique du gallium (pour 20 à 100 mg de métal). — Le grand nombre des analyses à effectuer nous a fait rechercher une

méthode à la fois rapide et très précise : celle de Moser et Brukl⁽⁶⁾ répond parfaitement à ces exigences. Elle consiste à précipiter l'ion Ga³⁺ en milieu sulfurique 2 N par une solution aqueuse à 6 p. 100 de cupferron (sel d'ammonium de la nitroso-phénol-hydroxylamine : C₆H₅—N(NO)—ONH₄).

Un tel dosage demande environ 2 heures, pesée comprise, et il fournit des valeurs très sûres (à 2/1 000 près) malgré un facteur analytique peu favorable : Ga₂/Ga₂O₃ = 0,7439. Le cupferron ne sert en effet que d'entraîneur, mais il permet une précipitation complète dans des conditions opératoires simples.

Colorimétrie du gallium.

Nous avons vu (p. 1031) que certains alliages peuvent contenir si peu de gallium (5 à 100 γ) que seule une méthode colorimétrique permet de les analyser. Rappelons que les solutions d'attaque par l'alcool des alliages riches en métal alcalin contiennent également de très faibles concentrations en ion Ga³⁺.

Aucune méthode satisfaisante ne permettant jusqu'ici les mesures colorimétriques dans le visible, seul accessible au spectrophotomètre Jean et Constant disponible, notre choix s'est porté sur un réactif très connu de l'ion Al³⁺, l'aluminon, avec lequel Ga³⁺ donne également une réaction colorée : ce sel d'ammonium de l'acide aurine-tricarboxylique produit en effet avec de nombreux éléments en solution faiblement acide, une forte coloration rouge à violette. Un tel réactif a été surtout étudié jusqu'à présent en vue du dosage colorimétrique de Al³⁺ dans certains alliages et dans des produits biologiques. De l'aveu même de E. B. Sandell⁽⁷⁾, aucune étude systématique de ce réactif n'avait encore été entreprise : les modes opératoires proposés concordant peu sur le choix des paramètres essentiels, nous avons repris cette étude parallèlement avec trois ions différents : Ga³⁺ pour nos dosages, Al³⁺ pour comparer nos résultats avec ceux de la littérature chimique et Fe³⁺, ion qui pouvait nous gêner, les premiers alliages ayant été chauffés dans des creusets de fer. Ainsi conduite, cette étude d'ensemble a fourni des renseignements nouveaux sur le mécanisme de cette réaction colorée⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

Appareils. — Le spectrophotomètre Jean et Constant est muni d'un monochromateur à prisme couvrant tout le visible de 0,4 à 1,0 μ ;

(⁶) L. MOSER et A. BRUKL, *Monatshefte für Chemie*, 1929, **51**, 327.

(⁷) E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3^e éd., 1959, 2^e éd.

(⁸) E. RINCK et P. FESCHOTTE, *C. R.*, 1955, **240**, 1618.

(⁹) E. RINCK et P. FESCHOTTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 230.

il permet de mesurer les extinctions de 0 à 2 avec une sensibilité variant de 0,002 à 0,01 unité.

L'acidité des solutions a été mesurée à l'aide d'un pH-mètre Carpéni-Constant à électrodes de verre, qui mesure le pH à 0,02 unité près dans le domaine qui nous intéressait ($2,5 < \text{pH} < 7,0$).

Mise au point.

Plusieurs paramètres doivent être exactement connus et contrôlés pour que les dosages colorimétriques avec l'aluminon soient reproducibles. Il faut en particulier fixer les grandeurs suivantes :

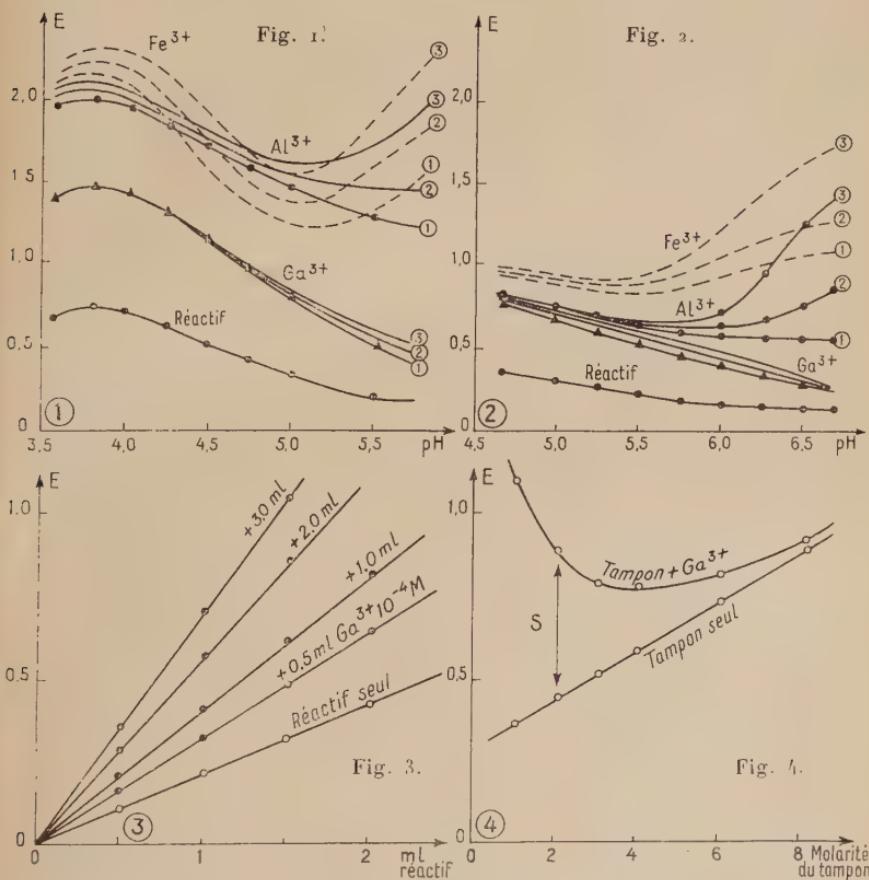


Fig. 1. — Influence du pH (tampon acétique 2 M).

Fig. 2. — Influence du pH (tampon phthalique 0,5 M).

Fig. 3. — Rôle de la concentration en réactif.

Fig. 4. — Sensibilité S du dosage selon la concentration de la solution tampon.

1) Le pH. — Le réactif aluminon seul donne un maximum d'extinction correspondant au pH 3,8. En milieu plus acide, cette extinction diminue rapidement avec le pH et le réactif précipite. Aux approches de la neutralité, la coloration s'affaiblit lentement. En présence de l'un des trois ions Fe^{3+} , Al^{3+} et Ga^{3+} , deux régions donnent une vive coloration : le premier maximum en milieu tamponné acétique (fig. 1) correspond au même pH pour les trois ions et pour le réactif seul. Il semble donc ne dépendre que de l'aluminon. Les solutions ainsi préparées restent limpides plusieurs jours. A partir de pH 5, un autre maximum s'amorce en milieu phtalique tamponné pour le fer et l'aluminium, mais pratiquement pas pour le gallium. Les solutions obtenues précipitent au bout de quelques heures (fig. 2).

Dans la suite, toutes les solutions étudiées seront ajustées au pH 3,8 qui offre la meilleure sensibilité. Remarquons que les ions Al^{3+} et Ga^{3+} pourtant très apparentés réagissent de manières fort différentes avec l'aluminon en milieu neutre. De plus, l'allure des courbes numérotées de 1 à 3 montre que le dosage du gallium à pH 3,8 est particulièrement favorisé par la stabilité des valeurs de l'extinction après une demi-heure, tandis que les solutions contenant Fe^{3+} ou Al^{3+} continuent à évoluer lentement.

2) Les concentrations. — L'extinction croît proportionnellement à la concentration du réactif (fig. 3), mais on est limité pratiquement par le domaine de mesure des extinctions qui ne doivent pas dépasser la valeur 2,0 et surtout par l'erreur qui peut être commise si la température varie.

La figure 4 montre que l'extinction, en l'absence de Ga^{3+} , croît proportionnellement à la concentration en solution tampon (courbe *a*) ; en présence d'une quantité constante de Ga^{3+} , on obtient la courbe *b*. La différence *S* définit l'accroissement de l'extinction dû à Ga^{3+} , c'est-à-dire la sensibilité du dosage : on voit qu'il n'y a pas intérêt à dépasser pour la solution tampon la concentration 2 M au-delà de laquelle la sensibilité diminue jusqu'à s'annuler.

La présence d'ions étrangers comme Na^+ produit une interférence négative en diminuant beaucoup la sensibilité (fig. 5). Connaissant par le dosage acidimétrique préalable de Na^+ la teneur de la solution en ion étranger, il faut faire la correction correspondante qu'on lit sur un abaque préparé à cet usage.

3) Enfin la température modifie l'extinction selon une loi simple établie de la façon suivante : on chauffe la cuve à mesurer dans un bain d'eau à 40° C. La cuve rapidement nettoyée et séchée est aussitôt placée dans le spectrophotomètre ; on y plonge un thermomètre grain d'orge qui permet de lire à chaque instant la température de la solu-

tion à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près. La construction de l'appareil Jean et Constant permet de maintenir ce thermomètre dans la cuve au cours du refroidissement sans perturber les mesures. On constate alors que l'extinction des solutions croît linéairement avec la température dans l'intervalle compris entre 17° et 40°C . Comme le phénomène est réversible, on peut définir un coefficient dE/dt , augmentation de l'extinction rapportée à 1°C . L'expérience montre que ce coefficient est indépendant de la valeur absolue de l'extinction et de la composition des solutions, en particulier de leur concentration en ions Ga^{3+} et Na^+ . Il ne dépend

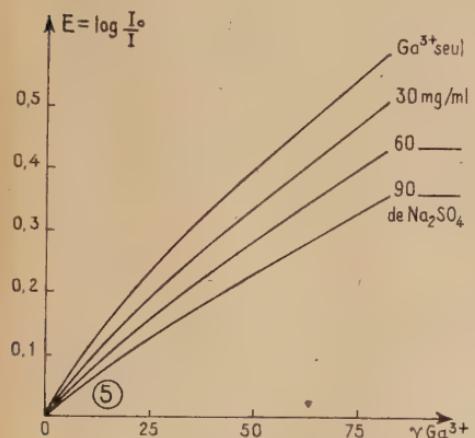


Fig. 5.

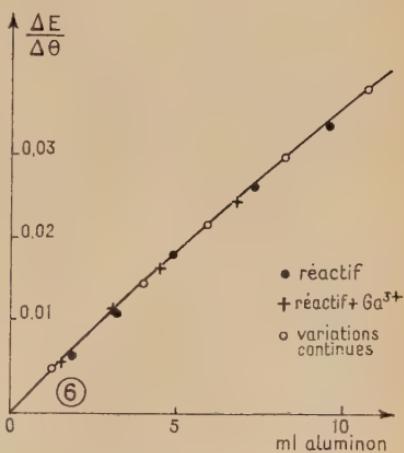


Fig. 6.

Fig. 5. — Influence du sodium sur la sensibilité.

Fig. 6. — Rôle de la température.

en première approximation que de la concentration en réactif alumino (fig. 6). On peut donc savoir avec précision quelle erreur est introduite dans les mesures par une variation de 1°C dans la solution à étudier, et, le cas échéant, faire la correction.

Le mode opératoire pour doser de faibles quantités de gallium dans un métal alcalin résulte de cette étude : la solution faiblement acide provenant du dosage acidimétrique est portée à l'ébullition pour chasser l'alcool qu'elle contient, puis ajustée au $p\text{H}$ approximatif de 4 en s'aïdant d'un papier indicateur. On lui ajoute après refroidissement complet 10 ml de tampon acétique 4 M de $p\text{H}$ 3,8 et 2 ml de réactif (solution aqueuse à 0,1 p. 100 préparée depuis au moins une semaine). On ajuste alors le volume à 100 ml et mesure l'extinction au spectrophotomètre, pour $\lambda = 5300 \text{ \AA}$, après une heure d'attente. Il est bon de contrôler la température de la solution et d'effectuer les corrections éventuelles.

Une courbe d'étalonnage préparée dans les mêmes conditions est absolument indispensable.

Dosage du métal alcalin. — Si la teneur en gallium de l'alliage ne dépasse pas 1 à 2 p. 100, on peut opérer par acidimétrie. Les cristaux de combinaison qui existent en faible quantité dans l'alliage sont peu attaqués par l'alcool (chapitre IV) et la quantité de métal alcalin issue de leur décomposition superficielle ne peut être décelée par volumétrie.

Dans tous les autres cas, l'acidimétrie est impraticable du fait que l'hydroxyde $\text{Ga}(\text{OH})_3$ précipite avant qu'on ait atteint la neutralisation, dès le pH 10. On traite alors le filtrat provenant de la précipitation du cupferronate de gallium (p. 1031). Cette solution contient, en milieu sulfurique 2 N, un peu de cupferron et le sulfate alcalin à doser. On l'évapore à sec en présence d'un peu d'eau oxygénée. On opère ensuite selon la méthode classique.

Grâce à l'eau oxygénée, l'oxydation du cupferron se fait sans résidu goudronneux et la masse saline obtenue est blanche dès sa première cristallisation. Un tel dosage du métal alcalin demande 4 à 5 heures.

CHAPITRE II

Étude thermique des systèmes gallium-sodium et gallium-potassium.

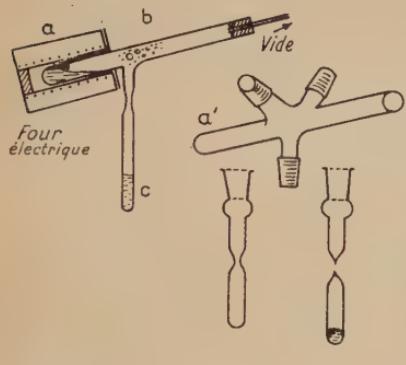
Préparation des métaux.

Le **gallium** mis à notre disposition par la société Péchiney titre 99,9 p. 100 de métal. Il fond à $29,76^\circ \pm 0,01^\circ \text{C}$, la mesure ayant été faite à l'aide d'un thermomètre Beckman étalonné à $32,38^\circ \text{C}$ avec le point de transformation du sulfate de sodium à 10 H_2O .

Métal très oxydable dès la température ordinaire, le gallium se recouvre à l'air d'une mince couche protectrice d'oxyde : il est difficile de le manipuler à l'état fondu, car il mouille tous les récipients et s'altère rapidement. Il faut donc morceler le lingot sous liquide protecteur : ainsi on empêche la formation de cet oxyde décelable par le fait que deux gouttes de métal en contact ne peuvent plus s'unir en une seule. Le gallium fondu à l'abri de l'air ressemble à du mercure et il est facile de le diviser en grosses gouttes qu'on fait ensuite recristalliser. Après lavage et séchage, les granules de métal sont pesés.

Le **sodium** provient du métal électrolytique du commerce : il s'agit d'en peser exactement 0,5 à 3,0 g après l'avoir purifié. La première

distillation se fait dans une cornue de verre Pyrex (fig. 7a). La deuxième est indispensable pour préparer un métal pur ; nous avons construit une cornue spéciale (fig. 7a') permettant de préparer en une seule opération trois échantillons de métal alcalin. Trois orifices d'écou-



Distillation du sodium

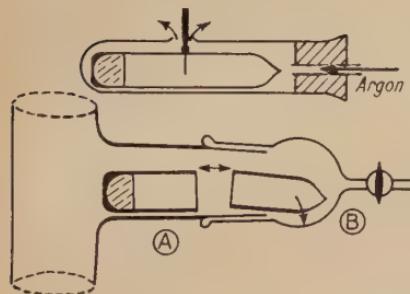


Fig. 7.

Fig. 7. — Préparation du sodium et ouverture d'un tube scellé.

Fig. 8. — Appareil pour l'analyse thermique.

lement permettent de répartir le métal qui distille dans des tubes différents par une rotation de 120° autour de l'axe de la cornue. Les tubes collecteurs tarés sont étirés en leur milieu, ce qui délimite le volume du tube scellé destiné à recevoir le sodium. On mesure ce volume par pesée après remplissage d'eau, ce qui permet ensuite de calculer la poussée de l'air sur le tube scellé. Le poids de sodium qu'il contient peut être ainsi connu à $\pm 0,2$ mg près. Le potassium se prépare dans les mêmes conditions.

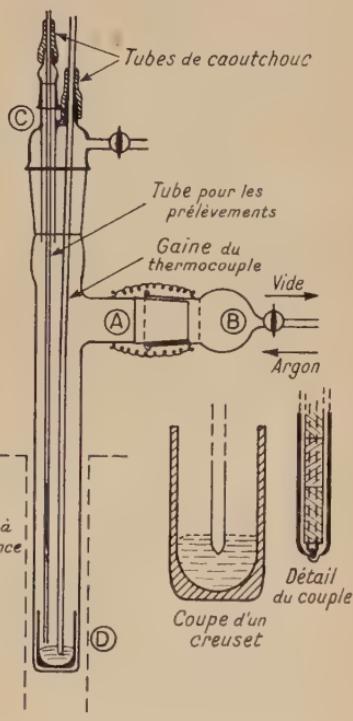


Fig. 8.

Préparation des alliages.

L'appareil mis au point pour fondre les alliages, effectuer l'analyse thermique et mener à bien toutes les opérations de prélèvement (cf. : fin du chapitre) est en tube de Pyrex à fond plat (fig. 8), muni aux 3/4 de sa hauteur d'une large ouverture latérale prévue pour introduire les métaux et créer le circuit de gaz protecteur BC. La pièce supérieure également démontable comporte deux ouvertures verticales, l'une livrant passage au tube de Pyrex contenant le thermocouple, l'autre aménagée pour recevoir le tube de prélèvement des alliages liquides. La gaine du couple est fixée à l'appareil par un tube de caoutchouc étanche dont la souplesse rend possible l'agitation des alliages fondus.

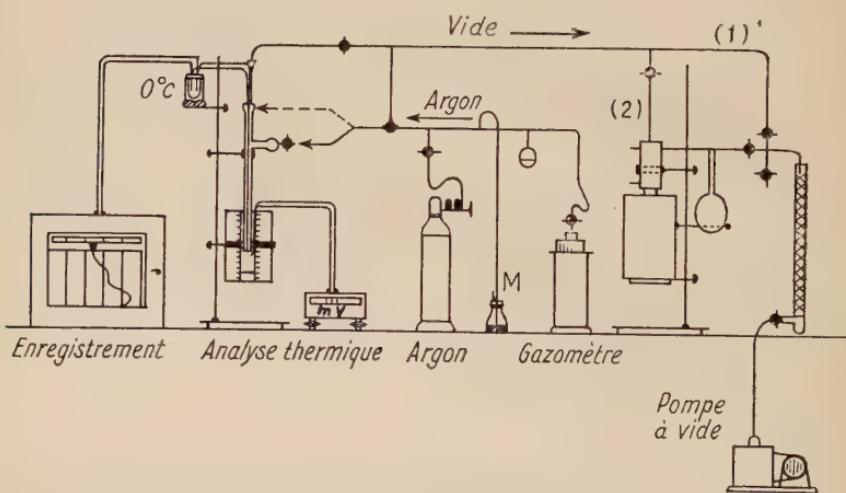


Fig. 9.

L'ensemble est relié à un circuit fournissant soit le vide primaire d'une pompe rotative à huile (circuit 1, fig. 9), soit le vide plus poussé ($2 \cdot 10^{-4}$ cm Hg) d'une pompe à diffusion (circuit 2). Le circuit d'alimentation en gaz protecteur se termine par un gazomètre pouvant emmagasiner 1 à 2 litres d'argon et maintenir la pression atmosphérique dans tout l'appareil au cours des traitements thermiques. Un manomètre latéral M indique la pression dans le circuit, ce qui permet de régler la vitesse de remplissage en argon et d'éviter, par un montage en soupape de mercure, tout risque de surpression qui décollerait les rodages.

Pour introduire une masse connue de sodium dans l'appareil, on ouvre sous atmosphère d'argon, le tube scellé qui la contient, grâce au dispositif de la figure 7.

L'analyse thermique.

L'expérience ayant montré qu'il fallait, pour fondre complètement certains alliages du gallium avec les métaux alcalins, les chauffer jusqu'à 600°C et plus, l'analyse thermique doit nécessairement se faire sous gaz inerte et à la pression atmosphérique. L'argon utilisé dans ce but ne doit pas ternir la surface brillante du sodium fondu, mais lui conserver son éclat à froid pendant plusieurs jours : ce test de pureté simple et très sûr permet de déceler et de rejeter les bouteilles d'argon impur ; il suffit à nos besoins, car d'autres impuretés (silicium, oxygène) sont de toute façon introduites en très faibles quantités pendant le chauffage des alliages, par une légère attaque des creusets.

Le thermocouple placé dans une gaine protectrice également en Pyrex, dont le bout aminci favorise la transmission de la chaleur (fig. 8), est branché aux bornes d'un potentiomètre enregistreur Philips. On peut donc suivre à chaque instant l'évolution de la température de l'alliage et adapter le régime de chauffage aux conditions assez strictes de l'analyse thermique rapide telle qu'elle a été employée pour les alliages gallium-potassium. Deux couples sont utilisés afin de tirer le meilleur parti de la sensibilité de l'enregistreur : chromel-alumel de -40° à $+200^\circ\text{C}$ pour étudier, à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ près, les transformations et les paliers de solidification du sodium et du gallium ; platine-platine rhodié de 400° à 700°C pour explorer, à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près, la zone de formation, à partir du mélange fondu, des diverses combinaisons qui peuvent apparaître.

Résultats. — L'étude détaillée du système Na-Ga va nous permettre de choisir le mode opératoire le plus favorable pour le système K-Ga qui sera décrit en fin de chapitre. Les premiers essais effectués avec une vingtaine d'alliages fournissent en première approximation le diagramme d'état reproduit à gauche de la figure 10. Ils permettent de faire quatre constatations qu'il faudra confirmer par des essais plus précis et par d'autres méthodes expérimentales (chapitres III et IV).

1^o Formation avec un important dégagement de chaleur d'une combinaison à point de fusion élevé (550°C) pour une composition voisine de 60 p. 100 en atomes de gallium.

2^o Existence entre 60 et 80 p. 100 de gallium, d'une deuxième combinaison qui se forme vers 500°C par une réaction péri-tectique. On note une tendance des creusets à se casser assez fréquemment.

3^o Courbe de liquidus horizontale, mais assez mal définie en raison d'une surfusion notable dans la région du diagramme riche en sodium, suggérant l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide.

4° Enfin deux eutectiques cristallisant à 98° et $29,7^{\circ}$ C (ce dernier avec une importante surfusion) sont probablement constitués par du sodium et du gallium presque purs.

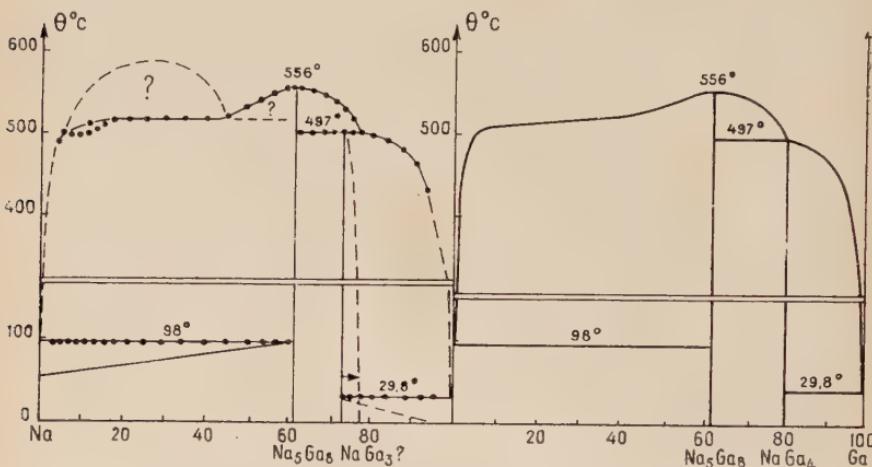


Fig. 10. — Diagramme d'état du système Ga-Na :

- à gauche : première approximation ;
- à droite : d'après l'ensemble des mesures.

Discussion expérimentale de ces résultats.

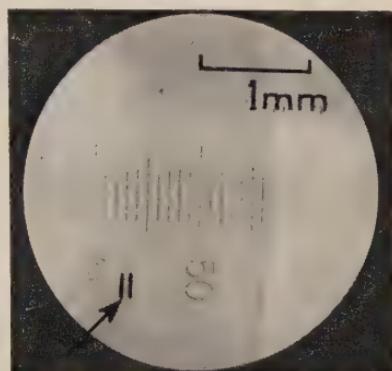
Ces essais nous ont conduit aux mises au point expérimentales suivantes, destinées à mettre à l'épreuve la reproductibilité des résultats précédents.

Le choix des matériaux dans lesquels doit se faire l'analyse thermique est compliqué par la nature même des métaux à étudier : parmi les creusets métalliques possibles, seul le fer décarburé pourrait être employé en présence des métaux alcalins, mais il est attaqué dès 500° par le gallium comme par ses alliages. Le diagramme d'état Fe-Ga étant inconnu, il était préférable de se tourner vers les oxydes réfractaires. En fait, si la silice frittée présente à 800° C une tenue satisfaisante vis-à-vis du sodium dans les conditions relativement brèves des essais thermiques, elle n'offre pas les qualités mécaniques du verre Pyrex, facile à travailler et résistant tout aussi bien à la réduction par les métaux alcalins. Le cliché I montre la coupe transversale d'un creuset en Pyrex ayant subi 10 chauffages successifs à 600° C pendant 20 minutes, en présence de sodium pur. La formation d'une couche mince (0,04 mm au plus) de silicium se traduit par une coloration du verre en brun. Par ailleurs, le Pyrex est indifférent jusqu'à son point

de ramollissement, à l'action du gallium : il semble (10) que ce fait soit assez général pour l'ensemble des métaux lourds à point de fusion inférieur à 500° C : Zn, Cd, In, Sn, Pb et Bi. De plus, l'appareil lui-même a été construit en verre qui permet l'observation directe de la fusion et de la cristallisation des alliages vers 500°-550° C. En fin d'étude, il est facile de casser le creuset et d'en sortir les alliages qui doivent être conservés en tube scellé.

La cassure spontanée de certains creusets observée vers 500° C pour des alliages contenant 60 p. 100 de gallium a d'abord été attribuée à un choc fortuit, mais il se trouve que les craquements perceptibles en l'absence de toute agitation mécanique coïncident avec la fin de la cristallisation de l'une des combinaisons. Le fait que les premiers cristaux formés flottent à la surface de l'alliage fondu prouve que la solidification se fait, comme pour le gallium pur, avec augmentation de volume. Il a même été possible d'évaluer cette expansion avec un creuset qui s'est fendu suivant une génératrice verticale après que le fond plat et circulaire se fut également détaché. La masse cylindrique de l'alliage a légèrement écarté les bords de la fente verticale en utilisant la déformabilité du Pyrex à 550° C. Le calcul de cette expansion au cours de la cristallisation, fondé sur la mesure micrométrique de cette fente ($e = 0,70$ mm pour un diamètre du creuset égal à 20,4 mm) montre que le volume spécifique de cet alliage à 62 p. 100 de gallium augmente d'environ 3 p. 100 au cours de la solidification. Il est remarquable que ce résultat, pour approché qu'il soit, présente le même ordre de grandeur que pour le gallium pur ($dV = 3,15$ p. 100).

Il reste que, pour éviter cette cassure, nous avons étudié la tenue mécanique de diverses formes de creusets : la forme la plus favorable pour le fond est reproduite en coupe verticale sur la figure 8. L'effort latéral s'exerçant sur une surface oblique tend par réaction des parois à soulever le lingot, ce qui ne serait pas le cas pour une forme cylindrique. Les risques d'éclatement du creuset sont encore réduits, sinon supprimés en opérant sur des volumes d'alliage petits (2 à 3 ml) dont la forme hémisphérique se prête bien à la transmission de la chaleur



Cliché 1. — Mesure de l'épaisseur de verre attaqué par le sodium : coupe partielle d'un creuset.

(10) Voir l'étude récente de R. Reich et F. Montariol sur l'étain de zone fondue traité dans le Pyrex, *C. R.*, 1960, **251**, 2350.

vers le centre où plonge l'extrémité du thermocouple. Les effets thermiques étant suffisamment nets, la courbe enregistrée est beaucoup plus précise qu'en présence de volumes d'alliage plus importants, lorsque la place du couple n'est plus indifférente (11).

Étude de la volatilisation des alliages Ga-Na. — Lorsqu'on dispose d'une masse donnée d'alliage, il est commode d'ajouter le gallium par petites quantités successives afin de préparer de nouveaux mélanges : encore faut-il savoir exactement dans quelle mesure l'alliage s'échappe du lingot au cours des chauffages à 550°-600° C. Des essais ont donc été faits avec des échantillons de plus en plus riches en gallium, soumis à un chauffage aussi reproductible que possible. La perte de poids du lingot étant difficile à mesurer sans risque d'oxydation importante, il est plus rapide et plus précis de disposer au-dessus du creuset un tube de verre de même diamètre servant de paroi froide au même titre que l'appareil lui-même dans les essais précédents. Les produits de la volatilisation s'y étant déposés, on extrait ce tube de l'appareil sans toucher au lingot et sans l'altérer. L'analyse de ce dépôt montre qu'il est constitué par du sodium pratiquement pur : ces pertes, mesurées par acidimétrie, oscillent entre 20 et 30 mg de sodium suivant la composition de l'alliage et les conditions du chauffage, lorsque la section du creuset est 3 cm².

Le gallium n'est pas entraîné, même quand on chauffe des alliages riches en ce métal : ce résultat, défini dans la limite de sensibilité du dosage colorimétrique de l'ion Ga³⁺ (chapitre 1^{er}), s'explique par la très faible tension de vapeur du gallium à 550° C ; il tend à prouver que les composés définis apparaissant dans l'état solide sont bien dissociés à l'état fondu, ce que suggère d'ailleurs le maximum très arrondi du liquidus au voisinage de la composition 60 at. p. 100 de gallium.

Pour la conduite de l'analyse thermique, il y a donc intérêt à opérer assez vite pour limiter cette volatilisation du sodium ainsi d'ailleurs que l'attaque du creuset. Le chauffage et le refroidissement d'un alliage donné (40-60-80 p. 100 de Ga) à des vitesses variables comprises entre 5° et 60° C/minute au voisinage de 500° C montrent que l'erreur dans la mesure des points de transformation ne dépasse pas 2° à 3° C, par excès lors du chauffage et par défaut pendant le refroidissement. Même les retards à la transformation dus à la surfusion semblent réduits quand le refroidissement devient plus rapide. Mais il faut souligner que ce résultat n'est valable que pour des volumes d'alliage ne dépassant pas 3 ml.

Nous verrons en fin de chapitre que sans cette constatation, il eût

(11) Étude de ce problème par A. KOHN et J. PHILIBERT, Mémoires scientifiques, Rev. métallurg., 1960, 57, 293.

été impossible d'étudier le diagramme d'état gallium-potassium. Le diagramme Ga-Na étant connu par l'analyse thermique lente, nous avons constaté qu'une allure plus rapide du chauffage et du refroidissement donnait les mêmes points de transformation à une petite correction près (2° à 3° C). Ayant donc vérifié la méthode rapide sur un diagramme bien connu, nous pourrons légitimement l'utiliser pour le système Ga-K.

Retards à la transformation. — Nous venons de signaler que les surfusions assez importantes pouvaient se produire lors du refroidissement lent des alliages Ga-Na, atteignant 10° et même 15° C dans la région du diagramme riche en sodium. De tels retards perturbent la détermination du liquidus précisément dans l'intervalle de composition (5 à 40 p. 100 de Ga) où il faudrait connaître cette courbe avec le plus de précision. Afin de lever l'indétermination sur l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide, nous disposons de deux méthodes expérimentales et d'un contrôle théorique :

1) les courbes de réchauffement donnent une ligne de liquidus plus précise qui se révèle faiblement oblique ;

2) la méthode de prélèvement de phase liquide à température constante (fin du chapitre) montre que pour 2 à 5 p. 100 de Ga, le liquidus s'infléchit d'une manière continue vers une pente faible distincte de l'horizontale ;

3) une zone de non-miscibilité liquide devrait provoquer de 40 à 60 p. 100 une réaction périctique avec un palier thermique vers 520° C dont la longueur maximale se situerait vers 40 p. 100 de Ga (fig. 10). Un tel palier n'a jamais été observé.

La surfusion caractéristique du gallium se retrouve lorsque ce métal constitue, de 75 à 100 p. 100, la phase eutectique cristallisant à $29,7^{\circ}$ C. Pour éviter des retards atteignant facilement 30° C, on peut jeter un germe cristallin dans l'alliage, mais il est plus simple d'étudier les courbes de réchauffement. Notons que pour les transformations liquide-solide étudiées, le degré de surfusion ne semble pas dépendre de l'enrichissement de l'alliage en impuretés telles que l'oxygène et le silicium.

Reproductibilité des résultats et pureté. — Une étude spéciale du rôle de ces impuretés introduites dans les alliages aux dépens du Pyrex était indispensable pour savoir si la précision des mesures thermiques n'était pas entachée d'une erreur importante, comme cela peut se produire avec les alliages de métaux alcalino-terreux par suite de leur nitruration. En fait, des essais de chauffage répétés 10 fois (cliché 1, p. 1040) dans le même creuset avec des alliages contenant 20 à 30 p. 100 de gallium, donc riches en métal alcalin libre, ont montré que l'attaque d'ailleurs superficielle du creuset était sans influence

décelable sur les températures de transformation. Seul le sodium donne à la longue des paliers de solidification moins nets en présence d'oxyde. Mais l'oxygène combiné capable de modifier ces paliers provenait toujours d'une oxydation accidentelle par voie gazeuse.

* * *

Ces différents facteurs capables de perturber les mesures ayant été étudiés, nous avons refait une étude d'ensemble du diagramme d'état Ga-Na au moyen de 40 alliages : les résultats en sont reportés sur la figure 10. Mesurée dans des conditions de refroidissement aussi reproducibles que possible, la longueur des paliers de Tammann est rapportée à une quantité constante d'alliage, compte tenu du fait que la longueur de ces paliers ne croît pas linéairement avec la masse du constituant qui cristallise, mais suit une courbe étudiée par un étalonnage préalable. En effet, les pertes par rayonnement au cours du phénomène de cristallisation tendent à diminuer, en valeur relative, quand la masse d'alliage augmente.

Grâce à ces corrections, les paliers de Tammann mesurés diminuent suivant une droite qu'il est plus facile d'extrapoler en fonction de la composition. On trouve alors une réponse plus précise aux trois points soulevés (p. 1039) par l'étude approximative :

1) Le liquidus passe par un maximum peu accentué à $556^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ situé à $61,5 \pm 0,2$ p. 100 de gallium. La combinaison correspondante, à laquelle on peut attribuer la formule Na_5Ga_8 , semble définie dans un domaine très étroit de composition : le palier de cristallisation du sodium disparaît en effet pour 61,5 p. 100 de Ga, tandis que s'amorce à 497°C une transformation périTECTIQUE indiquant l'apparition d'une seconde phase. Afin de vérifier si l'équilibre était bien établi dans l'état solide correspondant, nous avons chauffé deux alliages (à 58 et 61 p. 100 de Ga) à 90°C pendant 6, puis 15 heures, afin de favoriser un échange éventuel entre les phases Na et Na_5Ga_8 . Ces essais, suivis d'un lent réchauffage pour déceler la fusion du sodium restant, ont montré que la quantité de ce métal n'avait pas diminué de façon décelable pendant le recuit. Si donc la solubilité de Na_5Ga_8 dans le sodium existe, les faits suggèrent qu'elle doit être très faible, en tout cas inférieure à 0,2 p. 100, limite de sensibilité de la méthode.

2) L'étude des paliers de Tammann donnés à 497°C par la seconde phase ne peut se faire qu'après recuit vers 480°C pendant au moins 6 heures, puisque la réaction périTECTIQUE se fait par diffusion du gallium dans un composé Na_5Ga_8 cristallisé. Ces paliers passent par un maximum peu net pour 75 p. 100 de Ga. La précision donnée par le graphique n'est pas très bonne, sans doute à cause de la très faible conductivité thermique de ces alliages (chapitre III). Simultanément,

le palier du gallium diminue pour disparaître à la composition de 77 p. 100, ce qui nous conduit à écrire la réaction :



si l'on convient d'appeler provisoirement ainsi la phase bien distincte de la première par son aspect et ses propriétés chimiques, dont la formule exacte ne pourra être établie qu'après séparation du gallium par centrifugation (chapitre IV).

3) Nous avons montré précédemment que l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état fondu semblait très peu probable : la pente du liquidus ne s'annule jamais et l'on n'observe pas la réaction péritectique qui lui serait nécessairement associée. Nous verrons enfin, à propos du diagramme Ga-K pour lequel une telle lacune existe effectivement, que les conditions relativement rapides du refroidissement provoquent dans la phase liquide, au moment de la démixtion, la formation d'un fin « brouillard » de liquide beaucoup plus riche en gallium (environ 60 p. 100, point B du diagramme). N'ayant pas le temps de s'agglomérer en une phase liquide distincte, ces gouttelettes se retrouvent à froid lors de l'attaque du potassium par l'alcool, sous forme d'un nuage de fines plaquettes solides qui restent en suspension dans les produits de l'attaque et ne se déposent que lentement.

Prélèvement de phase liquide à température constante.

De nombreux diagrammes d'équilibre entre métaux présentent, comme nous venons de le constater dans le cas du système Ga-Na, une courbe de liquidus presque verticale au voisinage de l'un des métaux purs. En raison même de la faible concentration en métal étranger, l'analyse thermique ne permet plus de situer exactement le liquidus qui n'est de ce fait jamais étudié. Or la connaissance précise d'une telle courbe présente tout de même l'intérêt de donner la composition de l'eutectique cristallisant à basse température, qui est, dans notre étude, du sodium presque pur. Les prélèvements de phase liquide à différentes températures bien définies nous permettront de préciser, par extrapolation de la courbe jusqu'à 98° C, la composition de cet eutectique.

Principe et méthode opératoire. - On porte l'alliage de composition b à une température permettant la fusion complète des constituants, puis on le laisse refroidir jusqu'à la température T_s à étudier, qui est maintenue assez longtemps (environ 15 minutes) pour que l'équilibre entre les phases solide et liquide s'établisse. On aspire alors dans un tube de Pyrex préchauffé, de faible diamètre, une petite quantité d'alliage liquide et on remonte aussitôt le tube pour le séparer du reste

de la masse métallique. L'analyse de cet échantillon fournit la solubilité S du gallium, ou mieux de la combinaison Na_5Ga_8 dans le sodium fondu à la température du prélèvement (Voir au chapitre Ier la description de la méthode) (12).

On peut ensuite recommencer l'opération après avoir stabilisé la température à une valeur plus basse. Avec un seul alliage de composition initiale b , on peut ainsi étudier tout le liquidus compris entre le point B et l'eutectique E. La composition de ce dernier est la limite vers laquelle tend la solubilité S quand on atteint la température de cristallisation complète de l'alliage.

Résultats.

La courbe 1 de la figure 11 reproduit le liquidus du système Ga-Na entre 0 et 2 p. 100 de gallium. On remarque que cette courbe coïncide à partir de 1,5 p. 100 de Ga avec les résultats de l'analyse thermique. Quant à la composition de l'eutectique, l'analyse conduit à la valeur extrêmement faible de $1,5 \cdot 10^{-2}$ at. p. 100 de gallium à 100°C .

La courbe 2 donne le liquidus du système Ga-K déterminé avec un petit nombre de prélèvements : la solubilité du gallium dans le potassium fondu est environ 10 fois plus faible que dans le sodium fondu, dans tout l'intervalle de température compris entre le point de fusion du métal alcalin et 350°C . Au-delà de cette température, les deux systèmes se diffèrent nettement.

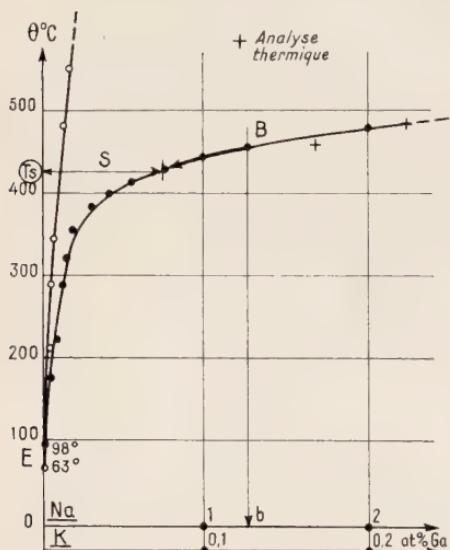


Fig. 11. — Parties des diagrammes Ga-Na et Ga-K riches en métal alcalin, étudiées par prélèvement isotherme d'échantillons liquides.

Le diagramme d'équilibre gallium-potassium.

Après avoir vérifié sur le diagramme Ga-Na déjà connu par analyse thermique lente que des refroidissements et des réchauffements beaucoup plus rapides ($60^\circ\text{C}/\text{minute}$ au lieu de 5° à $6^\circ\text{C}/\text{minute}$) ne donnaient qu'une erreur systématique de quelques degrés si l'on prend soin d'opérer sur des volumes petits d'alliage (de 2 à 4 ml), nous avons établi

(12) E. RINCK et P. FESCHOTTE, *C. R.*, 1960, **250**, 1489.

le diagramme gallium-potassium reproduit à la figure 12 (13). Seule l'analyse thermique rapide permet d'obtenir des points reproductibles, car en chauffant les alliages au voisinage de 700° C, il faut compter avec une volatilisation rapide du potassium et avec le ramollissement du Pyrex. Les pertes en potassium ont également été mesurées, ce qui permet d'effectuer les corrections de composition indispensables. On remarque une grande ressemblance des diagrammes Ga-Na et Ga-K sur laquelle

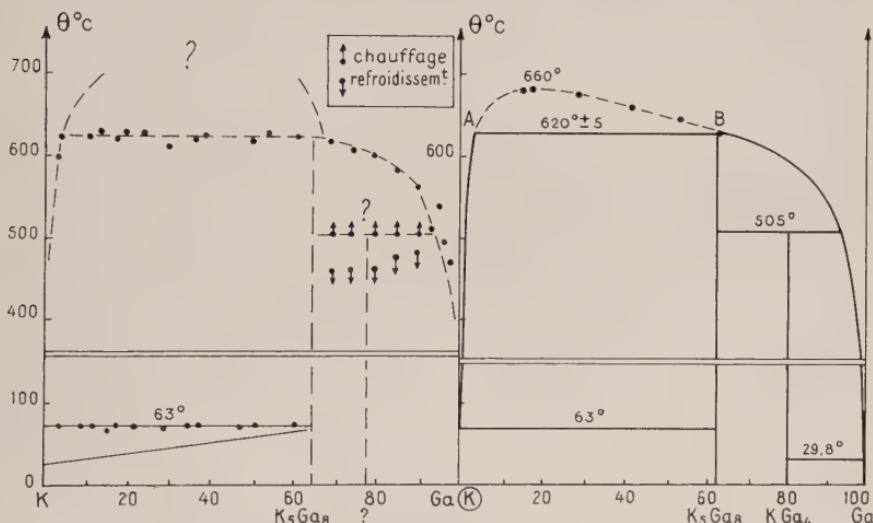


Fig. 12. — Diagramme d'état du système Ga-K.

— à gauche : première approximation ;
— à droite : d'après l'ensemble des mesures.

nous reviendrons au chapitre V. Les paliers de Tammann mesurés pour le potassium s'annulent à une composition comprise entre 60 et 65 p. 100 de gallium. Par analogie avec la formule Na₅Ga₈ et compte tenu de la parenté entre les deux métaux alcalins, nous pouvons considérer la formule K₅Ga₈ comme vraisemblable. La deuxième combinaison qui se forme par réaction péritectique à 505° ± 2° correspond elle aussi au composé KGa₃ par analogie avec NaGa₃. Le palier de solidification du gallium s'annule en effet vers 75 p. 100 après un recuit des alliages pendant 6 heures à 300°. Si la forme du liquidus révèle nettement l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état fondu entre 4 et 60 p. 100 de gallium, elle ne peut nous renseigner avec plus de précision sur la formule des composés définis. Nous allons tenter de les isoler (chapitre IV) par centrifugation et par dissolution du métal alcalin.



(13) E. RINCK et P. FESCHOTTE, *C. R.*, 1961, **252**, 3592.

Au terme de cette étude thermique des systèmes Ga-Na et Ga-K, nous possédons déjà un certain nombre de renseignements permettant d'en tracer les diagrammes. L'aspect très particulier de ces diagrammes nous conduira à étudier plus particulièrement les propriétés physiques de ces alliages. En raison des températures très élevées qui caractérisent le système Ga-K, nous avons limité cette étude à la mesure sur les alliages Ga-Na de propriétés telles que : conductibilité électrique et thermique, densité, chaleur de formation et susceptibilité magnétique. Seules ces propriétés pourront nous donner une idée de la nature et du mode de liaison de ces combinaisons si difficilement fusibles.

CHAPITRE III

Propriétés physiques du système gallium-sodium.

Nous avons vu que l'analyse thermique permettait d'étudier avec une bonne approximation l'ensemble du diagramme d'état gallium-sodium, puisque la méthode des paliers de Tammann nous a conduit à donner aux deux composés définis qui se forment les formules Na_5Ga_8 et NaGa_3 . Nous avons montré que la première combinaison n'existe que dans un domaine très étroit de composition, alors qu'un doute subsistait pour NaGa_3 en raison de l'imprécision sur la mesure des paliers de réchauffement.

Il était donc indispensable de confirmer par d'autres méthodes l'existence et, si possible, la formule de ces deux composés. Nous avons fait appel à diverses propriétés physiques telles que la chaleur de formation, la densité, les conductibilités électrique et thermique, enfin la susceptibilité magnétique. Nous verrons que si ces propriétés confirment d'une manière très nette l'existence des combinaisons, elles ne nous permettent pas en fait de mieux connaître les formules étudiées, à cause des valeurs numériques extrêmes ou peu précises qui ont été trouvées. Mais leur ordre de grandeur, en particulier pour la conductivité électrique, fournit de précieux renseignements sur la nature des liaisons présentes dans ces combinaisons, à tel point qu'on peut se demander si le terme d'alliage est bien approprié pour les désigner (Chapitre V).

I^o Chaleur de formation.

Dès 1934, Gilfillan et Bent⁽³⁾ ont signalé, dans leur étude sur un seul alliage contenant 33 p. 100 de gallium, que la réaction de ce métal sur le sodium était fortement exothermique ; mais ces auteurs ne pré-

⁽³⁾ E. S. GILFILLAN et H. G. BENT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1661.

cisent pas leurs conditions expérimentales. Nous avons effectivement retrouvé ce dégagement de chaleur lors du chauffage des deux éléments : la réaction ne peut s'amorcer qu'entre les deux métaux fondus, c'est-à-dire à partir de 100° C. L'état de surface des deux phases métalliques en contact joue un rôle important pour le démarrage de la réaction : même si le sodium est absolument intact, le gallium, pour sa part, présente toujours une fine couche d'oxyde jouant le rôle d'isolant entre les deux métaux. Seule l'agitation de ceux-ci permet de déchirer cette peau et la réaction s'amorce aussitôt. Par contre, si les métaux sont laissés à eux-mêmes, la réduction ou la rupture locale de la couche de galline, par suite de tensions mécaniques dans la goutte de gallium qui tend à s'étaler, est affaire de temps et surtout de température. Dans ce cas, la réaction se déclenche d'elle-même avant qu'on ait atteint 250° C.

Le dégagement de chaleur étant assez rapide, il était intéressant de mesurer cet échauffement en fonction de la composition des alliages. Le creuset contenant les deux métaux intacts est placé, sous protection d'argon, dans un four électrique maintenu à 150° C. La température du creuset croît d'abord rapidement, pour se stabiliser ensuite, après la fusion du sodium, vers 120°-130° C. Le mouvement le plus faible de la gaine du couple suffit alors à provoquer la réaction entre les deux métaux : on mesure la différence entre la température de départ de cette réaction et le maximum atteint par la masse de l'alliage. Il arrive que la réaction ne soit pas complète malgré une agitation régulière : le composé solide qui se forme assez brutalement peut emprisonner dans sa masse un peu de gallium qui devrait normalement réagir. Ici encore, on voit l'avantage que présente l'étude de ces phénomènes sur des volumes de métal relativement petits : la chaleur dégagée peut se répartir rapidement dans toute la masse dont l'homogénéisation est par ailleurs bien plus facile qu'avec des volumes plus importants.

On admet que la réaction a été complète lorsque, pendant le chauffage ultérieur à 500° C, on ne décèle aucun autre dégagement calorifique sur la courbe enregistrée. Cela n'est guère le cas que pour des alliages contenant moins de 20 p. 100 de gallium : on peut voir sur la figure 13 que la variation d'enthalpie du système Ga-Na passe par un maximum très accentué au voisinage de la composition Na_5Ga_8 . Il aurait été très utile de mesurer par calorimétrie la chaleur de formation de ce composé : malheureusement, sa décomposition complète dans l'acide chlorhydrique demande plus d'une journée, même si l'on broye finement la substance avant de l'introduire dans l'acide. Nous verrons en étudiant les propriétés chimiques de ces combinaisons (chapitre IV) qu'il se forme intermédiairement du gallium métallique liquide : celui-ci tend à s'agglomérer en gouttelettes qui sont très difficiles à dissoudre dans les conditions de l'expérience. Or une mesure calorimétrique ne donne de bons résultats que si la réaction est terminée après 10 à 15 minutes.

Remarque. — Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de cette chaleur de formation de Na_5Ga_8 , nous avons comparé l'élévation de température provoquée par de petites quantités de gallium réagissant sur un excès de sodium avec celle que l'on obtient, dans les mêmes conditions expérimentales,

avec l'étain qui produit le composé Na_4Sn dont la chaleur de formation est connue (6,8 kcal/at. g) (14). On trouve dans ces conditions que les combinaisons Na_4Sn et Na_5Ga_8 se forment avec des variations d'enthalpie comparables, celle de Na_5Ga_8 étant cependant un peu plus faible.

La portion droite de la courbe (fig. 13) n'a pas été tracée parce que, dans cet intervalle de composition, ce n'est pas le composé NaGa_3 qui se forme par combinaisons des éléments : en effet, lorsque sont mis en contact les deux métaux fondus, la réaction gouvernée par des facteurs topochimiques et thermodynamiques conduit

Fig. 13. — Échauffement $\Delta\theta^{\circ}\text{C}$ dû à la réaction du sodium sur le gallium, en fonction de la composition.

nécessairement à la formation du composé Na_5Ga_8 . Il s'ensuit qu'en préparant un alliage à 80 p. 100 de gallium, le sodium présent se combine à cet élément pour donner Na_5Ga_8 alors que, pour cette composition, la phase correspondant à l'équilibre thermodynamique devait être NaGa_3 . La chaleur de formation de celle-ci est moindre, comme il est facile de le vérifier en observant l'allure des courbes de chauffage obtenues avec les alliages ainsi préparés : après le dégagement de chaleur important qui s'effectue entre 100° et 200° , le mélange reste en équilibre métastable jusqu'à 500° , température à laquelle la combinaison Na_5Ga_8 réagit sur l'excès de gallium suivant la réaction :

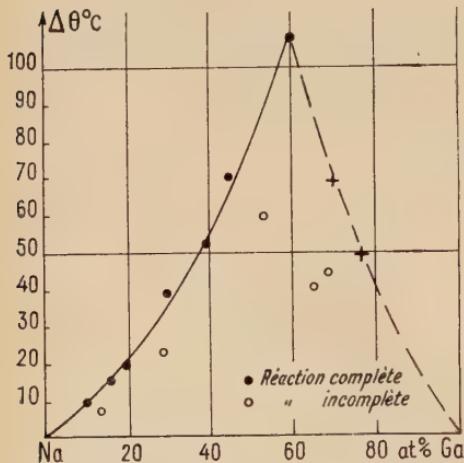


qui est endothermique. L'absorption de chaleur correspondante est nettement visible sur la courbe d'enregistrement thermique.

En conséquence, il semble bien que puisse s'appliquer à ce système Ga-Na la règle selon laquelle, dans un diagramme donné où se forment plusieurs composés définis, la plus grande chaleur de formation correspond à la combinaison qui possède le point de fusion le plus élevé (15).

(14) W. BILTZ, *Z. Metallkunde*, 1937, **29**, 73.

(15) O. KUBASCHEWSKI, *Z. Elektrochemie*, 1942, **48**, 559.



2^o Densité.

La méthode pycnométrique ne donne de bons résultats que si l'alliage est plongé sous vide dans le liquide de référence, afin d'éviter les inclusions gazeuses. L'échantillon à étudier ayant été rapidement décollé de son creuset de verre, en opérant sous un entonnoir débiant de l'argon, est d'abord pesé sous vide dans un tube taré. Il est ensuite transvasé dans un tube de verre où l'on fait le vide. Une ampoule à brome lui est adaptée latéralement par l'intermédiaire d'un tube capillaire destiné à limiter le débit de vapeur qui peut être créé par le liquide pycnométrique aspiré de l'ampoule. Après un quart d'heure de dégazage, on introduit lentement le liquide de l'ampoule dans le tube de façon à noyer complètement l'alliage. Il ne reste plus alors qu'à le transvaser dans le pycnomètre plein de liquide. Nous avons choisi la tétra-line en raison de sa densité très favorable (0,9715 à 21° C) et de sa faible volatilité.

Malgré ces précautions, on remarque une certaine dispersion dans les résultats qui sont exprimés (fig. 14) en volume atomique. Cela provient de l'erreur relative plus élevée pour les faibles densités.

Après la pesée, l'alliage doit être analysé.

Résultats. — Le volume atomique des alliages Ga-Na subit une contraction maximale pour la concentration correspondant au composé défini Na_5Ga_8 . On remarque de plus que ce volume reste constant, aux erreurs d'expérience près, de 62 à 100 p. 100 de gallium. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces résultats dans la discussion générale (chapitre V).

3^o Conductibilité électrique.

Les propriétés mécaniques et chimiques des alliages gallium-sodium nous ont obligé à effectuer les mesures de résistance par la méthode de Thomson, sur des alliages contenus dans une cellule en Pyrex. Le remplissage de ces tubes se fait selon une méthode décrite à la fin

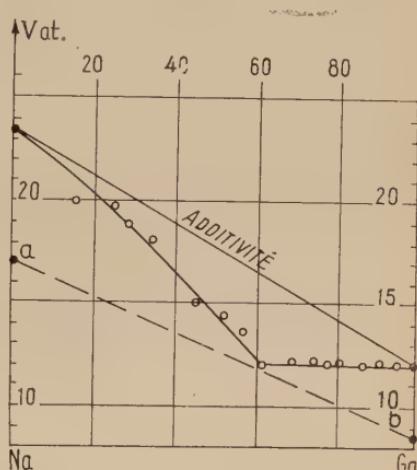


Fig. 14: — Volume atomique des alliages Ga-Na.

du chapitre II à propos de la détermination de la très faible solubilité du composé Na_5Ga_8 dans le sodium fondu. L'alliage à étudier, de composition connue, est chauffé sous argon au four électrique, jusqu'à une température dépassant de 30° à 40° C son point de solidification commençante. Il est alors aspiré sous une dépression de 5 à 10 cm de mercure dans une cellule conductimétrique (fig. 15) munie de sept électrodes et préalablement étalonnée au mercure. Ces électrodes permettent la mesure de la résistance sur quatre portions de circuit placées en série, lorsqu'on fait passer par l'intermédiaire des deux électrodes extrêmes un courant dont l'intensité est exactement connue. Après remplissage et refroidissement complet de la cellule collée à l'extrême inférieure du tube de prélèvement, celle-ci est détachée de son support et fermée rapidement à ses deux extrémités à l'aide de

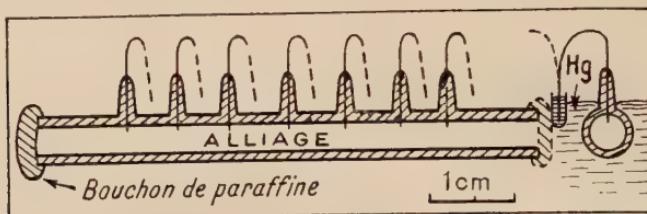


Fig. 15. — Coupe en grandeur naturelle d'une cellule conductimétrique en Pyrex avec 7 électrodes de platine.

paraffine. Les mesures sont effectuées dans un bain de mercure dans lequel on plonge la cellule et dont la température, connue à $0,1^\circ$ C près, peut être portée de 18° à 40° C à l'aide d'une faible résistance. En chauffant très lentement le bain de mercure (10° C/heure), il est ainsi possible de déterminer à la fois la résistivité de l'alliage à la température de référence de 25° C et le coefficient thermique de cette résistivité. Après les mesures, l'alliage est mis en solution et analysé.

Il a été nécessaire de construire ces cellules à électrodes multiples en raison de la tendance de certains alliages (de 50 à 70 p. 100 de Ga) à former des cassures transversales pendant le refroidissement. Grâce à ces électrodes très voisines soudées à un tube de verre de petites dimensions ($\varnothing = 2,4$ mm), on peut espérer faire au moins une mesure si l'on dispose de quatre électrodes consécutives pour lesquelles le circuit de l'alliage n'est pas interrompu. Les mesures de tension aux bornes du pont de Thomson ont été faites à l'aide d'un potentiomètre AOIP sensible au microvolt.

Résultats. — Les valeurs trouvées pour la résistivité des métaux purs sont en bon accord avec celles de L. Hackspill (16) et de R. W. Powell (17) :

(16) L. HACKSPILL, *Ann. Chim. Phys.*, 1913, no 8, 28, 308.

(17) R. W. POWELL, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A 209, 525.

Sodium à 25° : $\rho = 4,8 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ (Hackspill) ; tr. : $4,9 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$.
 Gallium à 25° surfondu : $\rho = 25,7 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ (Powell) ; tr. : $26 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$.

La courbe de résistivité des alliages passe pour la composition correspondant à Na_5Ga_8 par un maximum si aigu que nous avons dû employer, pour la reproduire, des ordonnées logarithmiques. La résistivité de cette combinaison, de l'ordre de $10^{-2} \Omega/\text{cm}$, a été obtenue par extrapolation de deux courbes dont la pente est si forte que la précision ne peut guère dépasser 20 p. 100.

Le minimum de résistivité à 80 p. 100 de gallium correspond à la disparition de la phase Na_5Ga_8 mauvaise conductrice, confirmant ainsi le point péritectique établi par l'analyse thermique. Il n'est pas étonnant que le deuxième composé défini NaGa_3 , dont la résistivité peut se déduire par extrapolation de la portion *ab* de courbe jusqu'à 75 p. 100 de Ga, soit masqué par la phase Na_5Ga_8 1 000 fois plus résistante.

Remarquons également que les points expérimentaux, régulièrement répartis sur la courbe jusqu'à 75 p. 100 de Ga, tendent ensuite à se disperser fortement. Pour savoir d'où provient ce phénomène, il fallait d'abord éliminer la forte anisotropie du gallium solide en opérant toujours sur des alliages préalablement chauffés à 40° C et refroidis ensuite lentement, afin que se maintienne pendant toutes les mesures la surfusion de la phase gallium. Malgré cette précaution, la dispersion des résultats restait considérable. En prélevant successivement plusieurs échantillons du même alliage, nous avons ensuite vérifié que la résistivité varie sans aucun lien avec l'ordre de prélèvement, ce qui élimine l'éventualité d'une action sur la résistivité des quantités nécessairement croissantes d'impuretés qui sont introduites dans l'alliage lors de chaque fusion à 550° C. De plus, les 4 valeurs de ρ mesurées sur un même échantillon diffèrent nettement d'une extrémité à l'autre du tube, mais sans ordre défini qui permettrait d'attribuer ces anomalies à une hétérogénéité de l'alliage apparue pendant le refroidissement. Nous sommes donc conduit à attribuer à la phase NaGa_3 une anisotropie électrique qui la rapproche beaucoup du gallium solide.

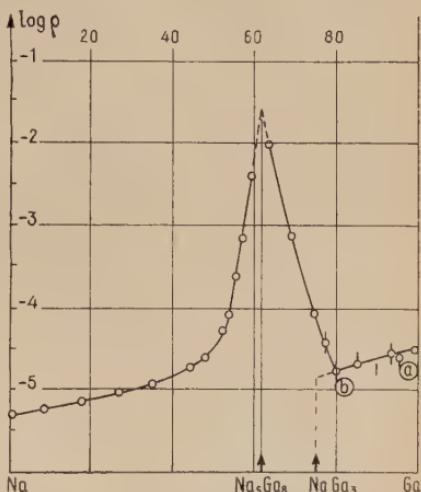


Fig. 16. — Résistivité des alliages gallium-sodium.

Coefficient thermique de résistivité. — D'une manière générale, la résistance des alliages étudiés croît linéairement avec la température, mais la pente de $\frac{d\rho}{d\theta}$ de cette droite varie considérablement avec la composition des échantillons (fig. 17). Ce coefficient suit, en fonction de la composition, une loi très semblable à celle de la résistivité elle-même. Il montre que les alliages gallium-sodium possèdent, malgré leur résistivité parfois très élevée, les caractéristiques d'un conducteur métallique.

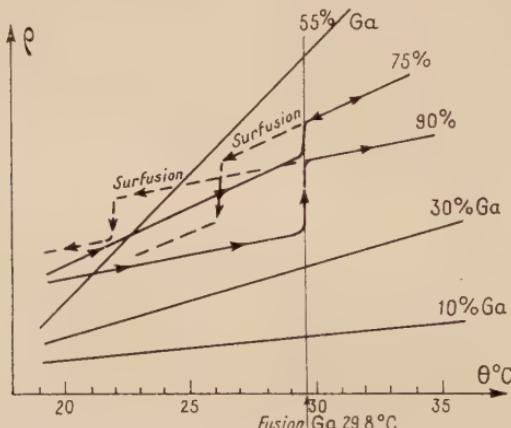


Fig. 17. — Évolution de la résistance de différents alliages Na-Ga en fonction de la température.

Enfin les courbes $\rho = f(\theta)$ obtenues pour des alliages contenant du gallium libre présentent une discontinuité très nette à la température de fusion de cette phase, ce qui nous a permis de mesurer avec précision cette température ($29,8^\circ C$) qui est bien celle du gallium, mais aussi de vérifier l'anisotropie électrique de ce métal. Les valeurs de la résistivité de l'échantillon complètement cristallisé ne sont en effet pas reproductibles, comme le montre le cycle d'échauffement et de refroidissement de la figure 17. Elles tendent à prouver que l'orientation cristalline du gallium est complètement détruite à chaque fusion, même si l'on dépasse de $1/2^\circ C$ seulement, et pendant un temps très court, le point de fusion du métal.

4^o Conductibilité thermique.

Il était intéressant d'évaluer pour quelques alliages gallium-sodium de composition connue cette propriété caractéristique de l'état métallique, afin de voir si elle subit les mêmes variations que la conductibilité électrique.

Le dispositif expérimental (fig. 18) comporte un tube de Pyrex long de 15 cm, de petit diamètre intérieur (3 mm) dans lequel ont été aménagées à intervalles réguliers de petites encoches devant recevoir

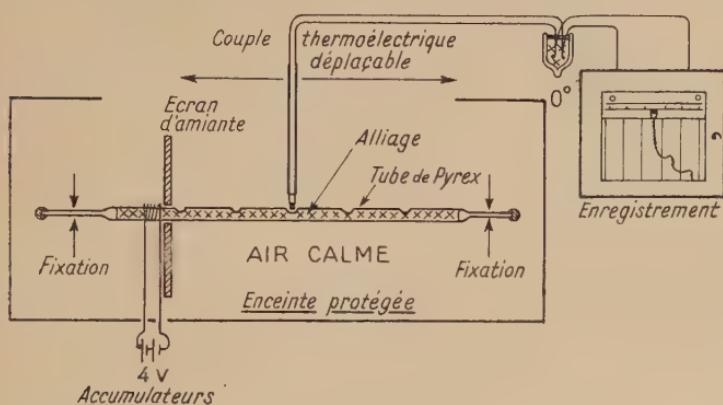
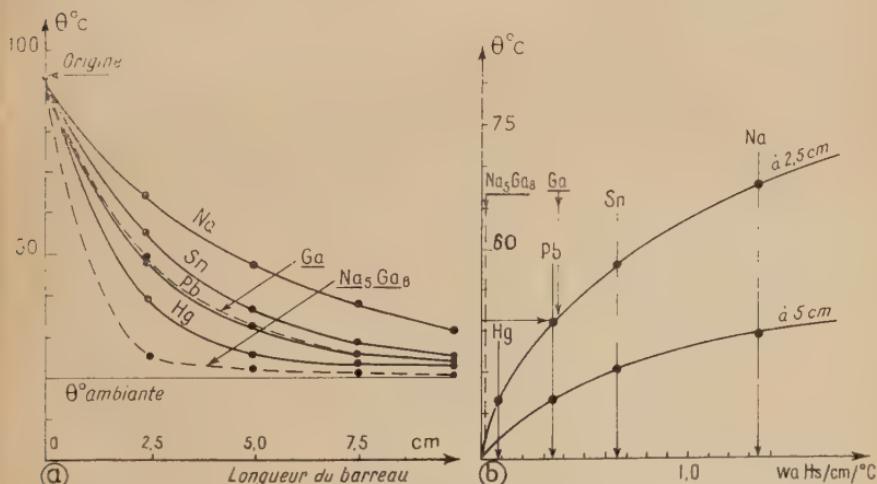


Fig. 18.

l'extrémité d'un thermocouple. Le tube est chauffé extérieurement à l'une de ses extrémités par une petite résistance électrique. La mesure

Fig. 19. — Détermination de la conductibilité thermique du gallium et du composé Na_5Ga_8 .

consiste à enregistrer la température indiquée par le thermocouple dans chaque encoche en débit thermique stationnaire et dans une atmosphère calme. Cet équilibre est obtenu pour le couple au bout de

15 à 20 minutes. On s'assure en effectuant les mesures plusieurs fois d'un bout à l'autre du tube, que les valeurs de la température sont bien reproductibles. Ce but est atteint à la seule condition d'alimenter la résistance chauffante par un courant bien stable, ce qui est obtenu avec deux accumulateurs.

On remplit par aspiration sous atmosphère protectrice le tube de verre avec différents métaux dont la conductibilité thermique est connue (watts/cm/ $^{\circ}$ C) mercure : 0,0836, plomb : 0,352, étain : 0,657, sodium : 1,35 (International Critical Tables).

Le faisceau de courbes obtenues (fig. 19a) possède un point de départ à température constante, soit 95 $^{\circ}$ C, réglable par déplacement de la résistance chauffante le long du tube. Il suffit de reporter sur une courbe d'étalonnage (fig. 19b) la température mesurée en un point donné du tube en présence des différents métaux.

Résultats. — La valeur trouvée par cette méthode pour la conductibilité thermique du gallium liquide est $0,35 \pm 0,02$ W/cm/ $^{\circ}$ C. Elle se rapproche d'une manière satisfaisante, vu la simplicité de l'appareil de mesure, de la seule valeur actuellement publiée, soit $0,336 \pm 0,005$ W/cm/ $^{\circ}$ C (¹⁸).

Pour la combinaison Na₅Ga₈, on trouve par la même méthode une valeur extrêmement faible de l'ordre de 0,010 W/cm/ $^{\circ}$ C, dix fois plus faible que celle des métaux réputés mauvais conducteurs de la chaleur, tels que le bismuth ou le mercure. L'ordre de grandeur de cette valeur classe le composé Na₅Ga₈ parmi les sels.

5^o Susceptibilité magnétique.

La méthode de mesure est celle de Gouy (¹⁹), décrite dans son dispositif expérimental par W. Klemm (²⁰). L'alliage finement pulvérisé sous atmosphère protectrice d'argon est introduit dans un tube de verre cylindrique allongé et de faible diamètre (1 mm au plus) qui est ensuite scellé sous vide. La pulvérisation, facile pour les alliages de composition voisine de Na₅Ga₈ très friables et de faible dureté, se complique quand on opère en présence de gallium libre. Ce métal présente en effet au voisinage de son point de fusion, c'est-à-dire à température ordinaire, une tendance à coller au verre. Il faut alors opérer à la température de — 50 $^{\circ}$ C obtenue en plongeant rapidement, dans l'air liquide, le tube à essai à fond renforcé qui sert de récipient : le gallium, devenu friable et cassant, peut alors être pulvérisé avec un gros agitateur de verre.

(¹⁸) L. J. BRIGGS, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 784.

(¹⁹) L. G. GOUY, *C. R.*, 1889, **109**, 935.

(²⁰) W. KLEMM, *Magnetochemie*, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1936, 50.

Résultats. — Les mesures magnétiques ont été effectuées à Münster (Westphalie) par les soins du Professeur W. Klemm qui a bien voulu nous faire bénéficier de sa haute compétence, particulièrement dans la préparation des échantillons à étudier, ainsi que dans la détermination délicate de la susceptibilité. Ces valeurs de χ_{at} reportées (fig. 20) en fonction de la composition des alliages montrent un écart peu accentué par rapport à l'additivité qui suffit cependant à mettre en évidence l'existence du composé Na_5Ga_8 dont la susceptibilité à 20° est $\chi_{\text{mol}} = -11,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$ CGS. Il semble bien que cette susceptibilité reste à peu près constante jusqu'à la formule NaGa_3 , ce qui permet de supposer que dans les deux composés étudiés, la participation du gallium à l'édition du réseau joue un rôle prépondérant, ce que nous avons déjà remarqué à propos du volume atomique.

Remarque. — Les alliages gallium-sodium à étudier doivent être rigoureusement exempts de fer pour que ces mesures aient un sens. Nous avons par conséquent dû éliminer tout accessoire ou partie d'appareil en fer au cours de la préparation et du traitement des alliages. La mesure de la susceptibilité magnétique du gallium utilisé concorde bien avec les données bibliographiques : $\chi_{\text{at}} = -0,24 \cdot 10^{-6}$ CGS.

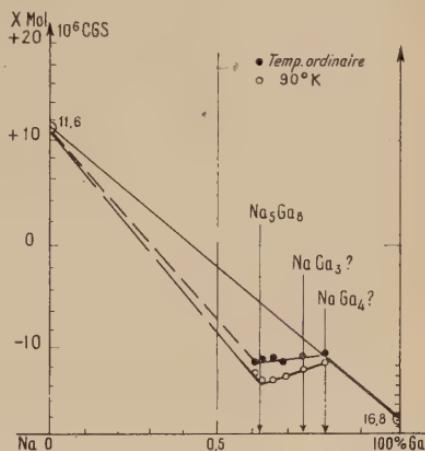


Fig. 20. — Susceptibilité magnétique de quelques alliages Na-Ga.

CHAPITRE IV

Propriétés chimiques du système gallium-sodium.

Après avoir établi au moyen de l'analyse thermique l'existence de deux composés définis de formules provisoires Na_5Ga_8 et NaGa_3 , nous avons étudié quelques propriétés physiques du système gallium-sodium qui ont confirmé l'existence de la combinaison Na_5Ga_8 . Par contre la phase NaGa_3 reste souvent masquée et sa formule, déduite des seules données thermiques assez peu précises, exige une étude chi-

mique indispensable pour tenter de la séparer à l'état pur et d'en établir la formule exacte.

Le diagramme d'état Ga-Na montre (fig. 10, p. 1040) que les propriétés chimiques de ce système seront toujours celles d'un mélange de deux phases, sauf pour la composition Na_5Ga_8 . Il importait donc de séparer au préalable les deux combinaisons, cette opération étant susceptible d'apporter de précieux renseignements.

Séparation du composé Na_5Ga_8 .

1^o Par voie chimique. — Le problème consiste à déterminer à partir d'un alliage contenant 25 at. p. 100 de Ga contenu dans son creuset de Pyrex, dans quelle mesure il est possible de dissoudre la phase sodium par l'alcool absolu sans altérer les aiguilles du composé Na_5Ga_8 . Nous avons construit dans ce but un appareil servant à dissoudre le sodium à l'abri de l'air (fig. 21) et permettant de prélever le liquide d'attaque,

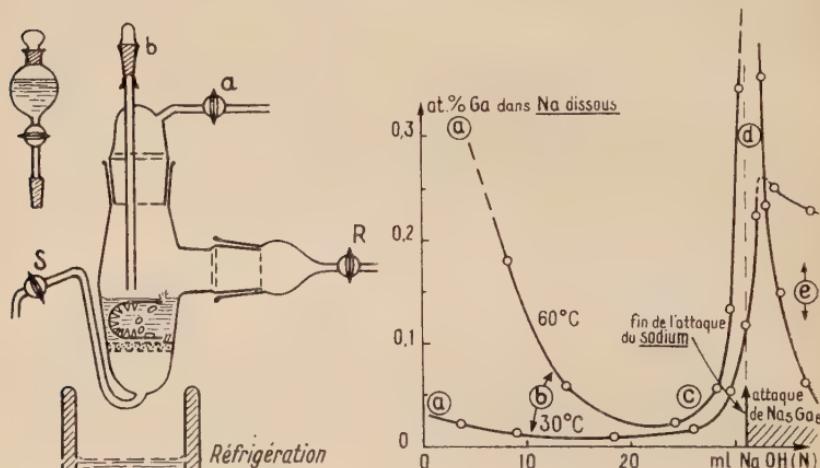


Fig. 21. — Appareil permettant l'attaque à l'abri de l'air des alliages Ga-Na et le prélevement des solutions obtenues. A droite, teneur de ces solutions en gallium quand progresse la dissolution du sodium.

puis de le renouveler pendant que la dissolution progresse. L'analyse du liquide recueilli à la sortie S se fait par alcalimétrie pour le sodium et par colorimétrie pour le gallium (chapitre I^{er}). Elle permet de suivre les progrès de l'attaque alcoolique en fonction du temps et de la température.

Résultats. — La dissolution de l'alliage à 25-30 at. p. 100 de Ga s'arrête pratiquement avec celle du sodium libre, mais pendant toute

l'attaque, de faibles quantités de gallium passent en solution : proviennent-elles de gallium en solution solide dans le sodium ? Ou bien les cristaux de combinaison Na_5Ga_8 sont-ils également attaqués et dans quelle mesure ?

Pour le savoir, construisons la courbe (fig. 21) donnant la teneur en gallium des différents échantillons d'alcool issus de l'attaque, en fonction du poids de sodium dissous. Cette courbe comprend quatre parties distinctes :

— Portion *a-b* : la concentration en gallium relativement forte au début de l'attaque tend ensuite vers un minimum dont la valeur dépend de la température à laquelle se fait la dissolution. Le fait que la première valeur soit d'autant plus forte que cette température est plus élevée conduit à supposer que les cristaux de Na_5Ga_8 déjà dégagés de leur entourage de sodium sont sensibles à l'alcool absolu.

— Portion *b-c* : la courbe passe par un minimum assez étalé pour permettre d'en déduire que le gallium présent provient soit de l'attaque de la combinaison qui s'est ralentie pour une raison sur laquelle nous reviendrons, soit du gallium effectivement contenu en solution solide dans le sodium métallique. On peut affirmer en tout cas que la valeur maximale de cette teneur ne dépasse pas 0,015 at. p. 100 de gallium, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus sur des échantillons prélevés à 100° C (chapitre II, p. 1046).

— Portion *c-d* : la teneur en gallium du liquide d'attaque croît fortement pour les dernières fractions de sodium dissous. Cela ne veut pas dire que ce gallium était contenu dans le sodium ainsi attaqué, puisque nous avons vu qu'il en était pratiquement dépourvu. Il s'agit en fait de gallium passant lentement en solution aux dépens des cristaux de combinaison complètement dégagés du sodium et lentement attaqués par l'alcool.

— Portion *d-e* : fait remarquable, quand l'attaque du sodium libre contenu dans l'alliage est terminée, on continue à observer la formation de bulles très fines d'hydrogène traduisant l'attaque de la combinaison. Mais cette attaque elle-même finit par s'arrêter, au bout de quelques jours si l'on reste en dessous de 30° C, après quelques minutes si l'on dépasse cette température.

Interprétation de ces résultats. — Nous avions souvent observé, sans pouvoir en donner une explication, le fait surprenant suivant : en attaquant sans aucune précaution spéciale un tel alliage, la température étant montée jusqu'à 50°-60° C, nous avions obtenu de superbes cristaux de combinaison Na_5Ga_8 assez stables à l'air et lavables à l'alcool sans dégagement d'hydrogène. La couleur de ces cristaux légèrement bleutée rappelait celle du gallium. Au contraire, l'attaque très modérée et à froid sous gaz protecteur conduisait à des cristaux moins brillants

et difficiles à laver par l'alcool qui les attaque continuellement. Après séchage, leur surface montrait une couche blanche d'oxyde et les cristaux ainsi préparés se décomposaient rapidement à l'air.

L'étude quantitative montre qu'à 60° C, les cristaux de combinaison sont plus vivement attaqués (courbe : portion *c-d*), mais que cette attaque s'arrête très rapidement alors qu'elle se poursuivrait pendant plusieurs jours à froid. Tout se passe comme si, au-delà du point de fusion de gallium, il se formait une mince couche protectrice de gallium métallique qui confère à la combinaison Na_5Ga_8 une bien plus grande stabilité. Cette hypothèse se vérifie si l'on observe la couleur particulière de tels cristaux : ce reflet gris bleu caractéristique du gallium disparaît en effet si l'on porte les cristaux, enfermés dans un tube scellé, à une température supérieure à 30° C. Aucune transformation spéciale n'affectant normalement la combinaison à cette température, il ne peut s'agir que de gallium formé par décomposition superficielle de celle-ci dans l'alcool.

Le fait intéressant est qu'à basse température, ce film protecteur de gallium ne puisse pas se former : s'il apparaît des particules très petites de gallium métallique aux dépens du réseau cristallin de Na_5Ga_8 détruit par l'alcool, cette expérience montre que ces particules sont d'emblée constituées par du métal solide, car s'il avait été liquide, ce qui est parfaitement concevable pour un métal entrant si facilement en surfusion, il se serait aggloméré en gouttes plus grosses et aurait donné le phénomène macroscopique qui n'est observable en fait que si le milieu est auparavant porté à plus de 30° C.

Ce résultat prouve qu'il est vain de tenter par voie chimique une séparation de la combinaison Na_5Ga_8 puisque celle-ci présente une réactivité très comparable à celle du sodium pur. Au cours de l'attaque par l'alcool, une notable quantité de sodium passe en solution, tandis que le gallium, probablement entraîné par le sodium au cours de la destruction du réseau cristallin, ne passe en solution que dans le rapport $\text{Ga}/\text{Na} = 1/100$ au plus.

2^e Séparation par voie physique. — Le procédé utilisé est la centrifugation du sodium liquide. On aspire selon une technique décrite au chapitre II (p. 1045) un peu d'alliage à 25-30 p. 100 de Ga dans un petit tube de verre où la combinaison cristallise en aiguilles, le reste de la masse étant constitué par du sodium pratiquement pur. Il est possible de chasser ce sodium par centrifugation à la condition d'opérer sous vide et à une température supérieure à 100° C.

La résistance chauffante entourant le tube de verre est alimentée par l'intermédiaire d'un contact mobile spécial (fig. 22).

Résultats. — Ainsi conduite, la centrifugation du sodium s'effectue très facilement, mais l'observation visuelle et l'analyse de l'alliage

restant montrent cependant que cette séparation n'est pas tout à fait complète. Une faible attaque du verre pendant le remplissage du tube de prélèvement à 550° suffit pour que le sodium mouille les parois. Il ne peut en être chassé complètement en raison de sa tension superficielle élevée et de sa viscosité. L'analyse chimique du résidu montre que cette séparation s'effectue à 1 ou 2 p. 100 près, ce qui peut être suffisant pour isoler le composé Na_5Ga_8 intact en vue d'études ultérieures, mais ne peut servir à vérifier sa formule. Peu intéressante dans ce cas, la centrifugation va pourtant nous offrir la seule possibilité rigoureuse d'isoler et d'analyser le composé NaGa_3 .

Séparation du composé NaGa_3 .

Avec un alliage contenant plus de 80 p. 100 de Ga, dont la composition se situe par conséquent à droite du point péritectique (fig. 10, p. 1040), les cristaux qui se forment au refroidissement sont uniquement

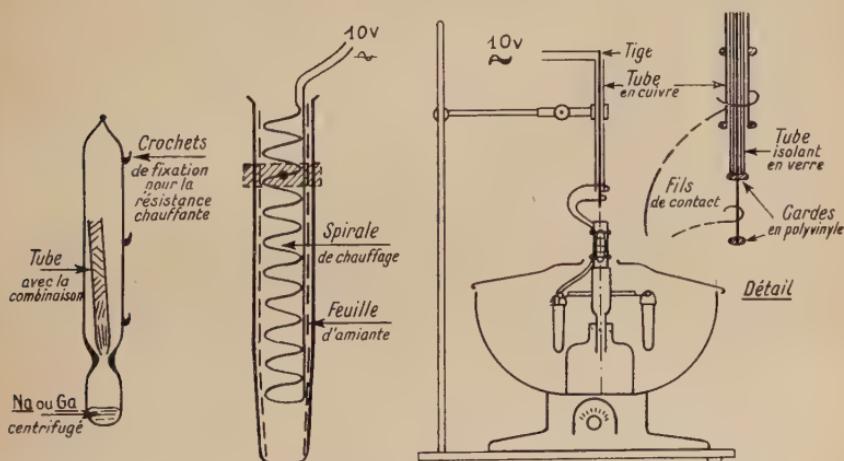


Fig. 22. — Dispositif spécial permettant de chauffer les échantillons pendant la centrifugation.

constitués par la phase NaGa_3 . Nous savons que l'eutectique cristallisant à 29,8° C est du gallium pur. Cela nous autorise à affirmer que si nous chassons complètement le gallium, le solide restant sera la combinaison cherchée.

La centrifugation se fait dans ce cas à température ordinaire, le gallium se maintenant facilement en surfusion jusqu'à 20° C. Deux méthodes sont *a priori* concevables pour déterminer la formule étudiée :

a) Connaissant la masse et la composition initiale de l'alliage, il

suffit de peser le gallium centrifugé pour en déduire la masse combinée. En fait, on ne peut éviter le passage à travers l'étranglement du tube, de particules de combinaison. De plus, on n'est jamais sûr que l'alliage prélevé vers 500° C dans un tube à température légèrement inférieure ait la même composition que le reste du bain fondu : les écarts mesurés permettent d'affirmer que ce prélèvement, s'il n'est pas fait à température bien constante, tend à enrichir l'échantillon aspiré en gallium.

b) Analyse du résidu solide : c'est en définitive la seule méthode rigoureuse pour établir la formule cherchée. La combinaison ne s'oxydant pas à l'air durant la pesée, il suffit de doser le gallium qu'elle contient par gravimétrie de l'oxyde Ga_2O_3 . On en déduit le poids de métal alcalin par différence.

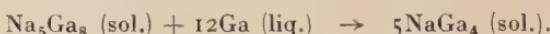
Résultats. — Les 20 analyses effectuées dans ces conditions donnent une teneur concordante de $80 \pm 0,5$ at. p. 100 de gallium dans cette combinaison à laquelle il faut donc attribuer la formule NaGa_4 .

Discussion des formules trouvées.

La combinaison Na_5Ga_8 était déjà bien connue avant cette étude chimique qui ne permet pas d'en préciser la formule.

Pour la combinaison NaGa_4 , il semble que nous aboutissions à une contradiction. Remarquons tout d'abord que l'écart pondéral de composition entre les formules NaGa_3 et NaGa_4 n'est que de 2,5 p. 100. Rappelons également que la formule NaGa_3 , provisoirement adoptée auparavant, était déduite des mesures peu précises effectuées sur les paliers de réchauffement d'alliages ayant subi un recuit prolongé à 480° C. Cette méthode graphique était d'autant plus difficile à mettre en œuvre que les alliages étudiés sont très mauvais conducteurs de la chaleur (chapitre III). Enfin, l'attaque du creuset et les risques d'oxydation limitaient la durée d'un recuit dont on ne pouvait affirmer qu'il avait conduit à un état d'équilibre.

Ainsi s'explique pourquoi le palier de fusion du gallium avait disparu, après un recuit de 8 heures, vers la composition 77 p. 100. Si réellement le domaine d'existence de NaGa_3 s'étendait jusqu'à 80 p. 100, comme on pourrait le supposer après les analyses décrites ci-dessus, il resterait à expliquer comment une telle limite a pu être atteinte sans aucun recuit, dans la méthode du prélèvement, alors que de nombreuses heures n'avaient pas permis de l'approcher lors de l'étude du diagramme. La réaction péritectique déjà décrite page 1045 doit donc s'écrire en fonction de la nouvelle formule adoptée :



La séparation du gallium par centrifugation est-elle vraiment complète ? Plusieurs arguments permettent de s'en assurer.

a) La présence de gallium, fût-ce en traces infimes, à la surface d'un cristal de combinaison peut se déceler par un changement de coloration du gris bleuté au gris blanc de ce métal lors de sa fusion. Ce changement, déjà signalé pour la combinaison Na_5Ga_8 où il est très net, n'a jamais été observé sur les échantillons de composé NaGa_4 isolé sous vide par centrifugation. Les cristaux ont des arêtes bien définies et leurs facettes sont parfaitement planes.

b) Les cristaux obtenus se détachent très facilement les uns des autres, alors que la présence d'un film superficiel de gallium aurait pour effet de les coller au moment où ce métal cristallise.

c) Il est possible de faire cristalliser le gallium centrifugé sans refroidir au-dessous de 30°C le tube contenant la combinaison. On peut s'assurer que la centrifugation est complète en la répétant plusieurs fois et en observant à la surface du gallium cristallisé le dépôt éventuel de nouvelles gouttes.

d) Enfin, la reproductibilité même des résultats de ces analyses effectuées sur des alliages d'origine et de composition différentes permet d'accorder une nette préférence à cette méthode.

* * *

On voit ainsi l'intérêt qu'il y a, chaque fois que cela est possible, à isoler les combinaisons dont on cherche la formule, surtout si elles se forment par une réaction péritectique. La centrifugation, méthode générale de séparation utilisable sans difficulté pour les alliages riches en gallium ou en mercure, peut être étendue à la séparation d'autres métaux ou d'eutectiques à bas point de fusion, à la condition que dans la région correspondante du diagramme la centrifugation soit effectuée à une température supérieure au point de cristallisation de l'eutectique.

Propriétés chimiques des composés isolés.

Nous les avons étudiées, pour l'essentiel, en vue de la séparation de la combinaison Na_5Ga_8 . Signalons que ce corps se dissocie facilement, dès 150° à 200° , sous l'action de la chaleur, quand il est placé sous vide. Abandonné à l'air, il est détruit en quelques heures s'il n'est pas recouvert d'une couche protectrice de gallium, en donnant de la soude et de très fines particules de gallium. Une partie seulement du gallium subsiste à l'état métallique, la quantité dépendant des conditions de la décomposition.

1^o L'attaque par les acides dilués ne fait guère passer que 5 à 10 p. 100 du gallium en solution. Les gouttelettes de gallium tendent en effet à s'agglomérer, de sorte que leur dissolution s'en trouve ralentie.

2^o L'oxydation sèche de Na_5Ga_8 , à température ordinaire, conduit à un mélange des deux oxydes correspondants avec une forte augmentation de volume. On peut le constater très simplement avec des alliages correspondant à cette formule qu'on enferme, toujours par aspiration du mélange fondu, dans un tube de verre dont les deux extrémités sont ensuite fermées par la paraffine. Celle-ci laisse difficilement passer la vapeur d'eau, tandis que l'oxygène de l'air la traverse lentement ; au bout de quelques mois, le tube de verre se retrouve complètement disloqué par la pression des oxydes formés.

Les propriétés de la combinaison NaGa_4 sont analogues, compte tenu de la plus grande concentration en gallium qui ralentit considérablement les réactions. La combinaison fraîchement isolée se présente en plaquettes offrant un poli spéculaire dont l'éclat diminue lentement à l'air humide.

Cas du système gallium-potassium.

Nous n'avons pas tenté d'isoler par voie chimique la combinaison K_5Ga_8 en raison de la difficulté de l'attaque contrôlée du potassium par l'alcool. Ce composé se présente en plaquettes très fines, agglomérées en amas ressemblant fortement à du graphite. Nous avons déjà signalé que sa formation, à partir du bain fondu, s'effectue comme pour Na_5Ga_8 , avec une notable augmentation de volume capable de faire éclater les creusets.

La combinaison correspondant à NaGa_4 a été isolée également par centrifugation : l'analyse conduit de même à la formule KGa_4 qu'il n'était pas question d'évaluer par la méthode de Tammann ; ce composé se distingue en effet de son homologue sodé par une chaleur de cristallisation beaucoup plus faible qui nous a singulièrement compliquée l'analyse thermique. Il peut d'ailleurs se former, par la même réaction périctique, avec un retard à la transformation atteignant 45° C. La centrifugation permet d'isoler de longues aiguilles possédant un bel éclat métallique.

* * *

L'ensemble de cette étude nous a permis d'établir les diagrammes d'état complet du gallium avec les métaux alcalins sodium et potassium. Nous avons montré l'existence et vérifié par diverses méthodes la formule des deux combinaisons qui se forment dans chaque système. La mesure de diverses propriétés physiques et chimiques de ces combinaisons nous en donne une image suffisante pour entreprendre maintenant l'étude théorique destinée à placer ces deux systèmes dans le cadre plus général d'une étude comparée des systèmes binaires, en fonction de la place que les constituants occupent dans le système périodique.

CHAPITRE V

Discussion générale. Conclusion.

Les systèmes gallium-sodium et gallium-potassium ayant été étudiés par des méthodes aussi différentes que possible, il reste maintenant à rassembler ces résultats dans la perspective plus large d'un examen comparé : les métaux alcalins, fortement électropositifs, constituent en effet un réactif de choix pour situer le passage de la liaison ionique à la liaison métallique, selon qu'ils sont combinés à des métalloïdes ou à des métaux.

Caractères de la liaison Ga-Na.

Nous disposons pour étudier ce type de liaison de trois critères résultant des mesures chimiques, électriques et densimétriques :

1^o Nous savons par Zintl et Kaiser (p. 1029) que dans le composé Na_5Ga_8 , le gallium n'existe sûrement pas à l'état d'anion. Ce fait est confirmé par la formule elle-même dans laquelle les règles de valence saline ne sont pas suivies.

2^o Bien que le coefficient thermique de résistivité varie linéairement avec la température, on ne peut guère envisager pour ce même composé une liaison de caractère métallique en raison de sa résistivité anormalement élevée.

3^o La chaleur de formation importante d'un composé (Na_5Ga_8) est généralement associée à la mise en commun d'électrons : une telle transformation s'accompagne souvent d'une forte contraction en volume, qui atteint ici 25 p. 100 (fig. 14, p. 1051). Dans son étude sur la « chimie spatiale des solides », W. Biltz (21) a fait remarquer que si l'on exprime par exemple le volume atomique des amalgames de sodium en fonction du nombre d'atomes de mercure combinés (fig. 23), on obtient une droite qui, en l'absence de mercure, tend vers une valeur limite différente du

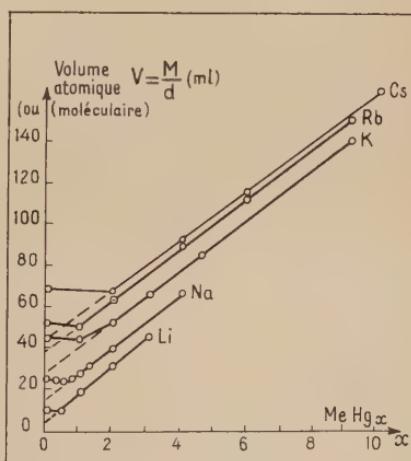


Fig. 23.

(21) W. BILTZ, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig, 1934, 212.

volume atomique du sodium pur. Cette valeur caractéristique, associée au sodium dans ses différentes combinaisons avec les autres métaux, est indépendante de la nature et de la valence du métal associé. Un tel incrément correspond au volume atomique réellement dû au sodium dans la combinaison : il est toujours nettement plus faible que le volume atomique du métal et il exprime simplement le fait qu'en se combinant, ce métal subit une forte contraction qui n'est cependant pas équivalente à celle qui accompagne l'ionisation. Cet état intermédiaire commun aux métaux alcalins, aux métaux alcalino-terreux ainsi qu'au gallium, à l'indium et au thallium, intervient certainement dans le cas de Na_5Ga_8 , dont le volume atomique mesuré se trouve sur la droite *ab* joignant les incréments des constituants, extraits des tables de Biltz.

Ce résultat nous permet de ranger un tel composé dans la classe plus vaste des combinaisons du sodium avec les métaux du sous-groupe B (Evans), qui donnent lieu avec les métaux alcalins à une contraction importante ; ce critère les sépare nettement des autres alliages entre métaux de transition qui ne subissent en se formant qu'une diminution faible ou même nulle du volume atomique. Il semble que ce phénomène de contraction puisse être mis en rapport d'une manière plus générale avec la formation de composés définis possédant un étroit domaine d'existence, comme c'est le cas dans notre étude.

Les combinaisons intermétalliques contenant du sodium n'étant jamais aussi mauvaises conductrices que le composé Na_5Ga_8 , il reste à expliquer cette forte résistivité : rappelons que le métal gallium possède une structure cristalline complexe caractérisée par des motifs Ga-Ga qui indiquent une association moléculaire entre deux atomes voisins. Si l'on met en parallèle l'augmentation de volume du même ordre de grandeur qui se fait à la cristallisation du gallium et à celle de la combinaison Na_5Ga_8 , on est conduit à admettre dans cette dernière l'existence de motifs cristallins complexes où le gallium serait également lié à lui-même par des liaisons homopolaires. Un tel fait a été constaté effectivement pour des alliages du gallium avec les terres rares (22).

Nous pouvons légitimement déduire de l'ensemble de ces considérations que nous sommes en présence, dans les alliages du gallium avec les métaux alcalins, d'un type de liaison intermédiaire entre les liaisons ioniques et métalliques, en remarquant de plus la possibilité de liaisons de nature différente au sein du même réseau.

(22) Par A. IANDELLI, cité dans PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 1959, 7 (2), 1101

Étude comparée des diagrammes d'état.

Elle nous conduit aux trois constatations suivantes :

1^o La forme très particulière du liquidus dans le système Na-Na₅Ga₈ nous a fait rechercher si parmi les autres alliages très connus, il était possible de retrouver une allure analogue. Grâce à une comparaison systématique de ces diagrammes, il apparaît que la cause susceptible de donner un liquidus presque horizontal est liée à la non-miscibilité à l'état liquide. Cette constatation évidente lorsqu'on se rapporte aux deux diagrammes étudiés (fig. 10 et 12) mérite une vérification plus générale, car elle permet de prévoir l'allure d'un diagramme entre les éléments A et B si l'on connaît les diagrammes de A, soit avec les éléments de la même famille que B, soit avec ceux dont le numéro atomique entoure celui de B.

La figure 24 (23) donne un exemple de cette évolution de la non-miscibilité pour les alliages du cuivre avec le bismuth, le plomb et le thallium, dont les numéros atomiques sont voisins : l'évolution régulière du liquidus montre qu'un lien existe entre ces diagrammes, même si les propriétés des éléments correspondants sont très différentes. La connaissance plus précise de ce lien qui se retrouve dans bien d'autres familles permettrait d'éviter certaines erreurs commises dans l'établissement des diagrammes thermiques. On constate que l'amplitude verticale de la plupart des zones de démixtion à l'état liquide est fortement suréstimée quand elle n'a pas été étudiée expérimentalement ; c'est la connaissance empirique de ce lien qui nous a fait rechercher, dans le cas du système gallium-potassium, si les courbes d'analyse thermique ne portaient pas la marque d'une anomalie thermique aux environs de 650°, traduisant la démixtion du mélange fondu. Nous avons

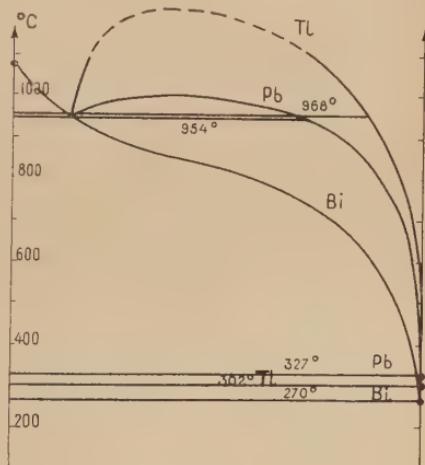


Fig. 24.

(23) M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, 2^e éd., New York, 1958.

effectivement relevé quelques points expérimentaux dont la cohérence même constitue un bon contrôle (fig. 12 à droite). On voit donc que le passage du diagramme à eutectique simple à celui qui présente une démixtion à l'état liquide se fait d'une manière régulière pour une famille convenablement choisie de métaux, en passant par un cas tel que celui du système Na-Na₅Ga₈, où le liquidus s'est soulevé au point de s'approcher, dans un large intervalle de composition, de l'horizontale. Seule une étude minutieuse des conditions de l'analyse thermique permet de trancher la question de savoir si une zone de démixtion, qui ne peut être que très aplatie, apparaît ou non.

2° Dans le **système gallium-potassium**, nous n'avons pas pu déceler avec précision la composition pour laquelle la phase riche en gallium commence à cristalliser (point B du diagramme Ga-K). Il semble cependant nécessaire de placer ce point sur l'abscisse de la combinaison K₅Ga₈ et non à droite de celle-ci. Le type de diagramme reproduit à la figure 25 (1) semble très peu probable, bien que la règle des phases soit respectée. Une étude générale

des conditions d'apparition des zones de non-miscibilité nous a en effet montré qu'elles se formaient en général à partir de constituants ne donnant pas de combinaisons à l'état solide. Si une telle combinaison se forme, comme dans le cas des systèmes NaZn, KZn et KCd, c'est avec une composition du type NaZn₁₃, très riche en zinc, ce qui traduit le fait que la zone de non-miscibilité à l'état liquide s'étend sur la presque totalité du diagramme, mais disparaît précisément à la composition correspondant à NaZn₁₃.

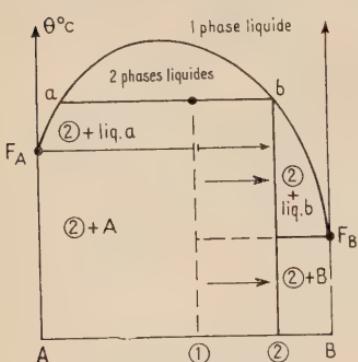
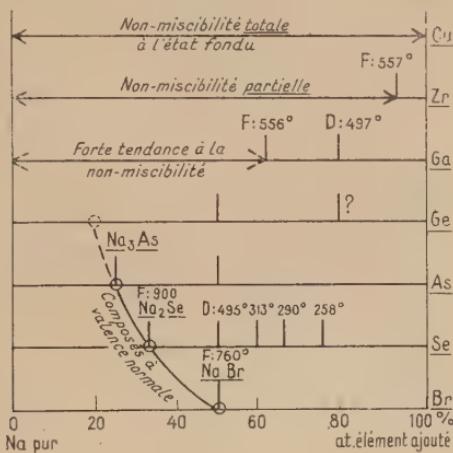


Fig. 25.

Un autre argument d'ordre chimique rend également peu vraisemblable le diagramme de la figure 25 (cas 1) : le fait que deux corps purs refusent de se mélanger à l'état fondu, en raison de leur indifférence chimique, se retrouve dans le diagramme d'état sous la forme de deux droites horizontales correspondant aux points de fusion de ces corps. Il semble difficile d'admettre que ces deux liquides puissent réagir l'un avec l'autre pour donner, à une température donnée, une combinaison solide de composition intermédiaire. Les formules du type NaZn₁₃ indiquent plutôt que c'est l'une seulement des phases liquides qui cristallise, sans réagir sur l'autre. La formule du solide formé indique de ce fait l'abscisse exacte du point b.

3^o Remarquons enfin que les formules des composés dont nous avons établi l'existence peuvent être utilement comparées à celles des combinaisons que donnent avec les métaux alcalins les éléments de la 4^e ligne de la classification périodique, du cuivre au brome (tableau I) :

TABLEAU I



a) La tendance à la non-miscibilité, maximale avec le cuivre, décroît avec le zinc pour s'annuler en première approximation avec le gallium, bien qu'elle subsiste encore, mais d'une manière faible, en présence de potassium. On peut prévoir que le diagramme Na-Ge, actuellement inconnu, présente une courbe de liquidus avec point d'inflexion entre le sodium et le composé NaGe dont l'existence est connue par synthèse directe.

b) Le domaine de composition où peuvent apparaître des composés définis s'étend à mesure que recule la zone de non-miscibilité liquide, ce qui confirme en partant d'un autre point de vue la règle énoncée sous 2^o, sur la base d'une étude des diagrammes eux-mêmes.

c) Les règles classiques de valence ne sont suivies qu'à partir de l'arsenic ; on peut donc considérer que le germanium marque la frontière entre les métaux et les métalloïdes pour la série d'éléments étudiés.

d) Enfin, si les composés à valence normale sont tous situés à gauche du diagramme, les autres combinaisons à caractère salin beaucoup moins accentué, se manifestent dans les diagrammes d'état par une température de fusion ou de décomposition d'autant plus faible qu'on se déplace vers la droite.

L'étude comparée des systèmes des métaux alcalins avec une série complète d'éléments de numéros atomiques croissants montre donc que certaines lois nouvelles pourraient peut-être se manifester dans le cadre d'une étude plus vaste, conduite suivant la même méthode de groupement et de comparaison des systèmes. Ce travail considérable presuppose évidemment la connaissance exacte des diagrammes d'état et notre étude a consisté à combler l'une des nombreuses lacunes qui subsistent encore dans ce domaine.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e).*)

NOUVELLES RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES ORGANO-MÉTALLIQUES SOLVATÉS (*)

Par LÉONE MIGINIAC-GROIZELEAU

INTRODUCTION

La découverte, par Prévost et Gaudemar (¹) des aluminiques mixtes non saturés, préparés dans les mêmes conditions que les réactifs de Grignard et conduisant facilement à des alcools par action des dérivés carbonylés, nous a incitée à poursuivre l'étude des organoaluminiques solvatés.

Nous avons tout d'abord étudié le comportement des organoaluminiques saturés, solvatés par l'éther ou le tétrahydrofurane, vis-à-vis des dérivés carbonylés, puis l'action des bromures d'allyl-aluminium et de propargyl-aluminium préparés dans l'éther ou le tétrahydrofurane, sur les quinones, l'orthoformiate d'éthyle, les composés à hydrogène mobile (comme l'aniline), l'éther-oxyde d'éthyle α - β -dibromé, les nitriles, l'oxyde d'éthylène... .

Les résultats de ces expériences, ainsi que ceux obtenus par Gau-mar (²), nous ont amenée à constater les deux faits suivants :

1° Le remplacement du magnésium par l'aluminium facilite en général l'action des dérivés oxygénés et en particulier celle des dérivés carbonylés, sauf dans le cas des aluminiques saturés.

2° Les aluminiques sont peu réactifs vis-à-vis des dérivés halogénés : ils n'agissent que sur des composés à halogène très mobile comme les éthers chlorométhyliques et les éther-oxydes α - β -dibromés. On n'observe avec eux ni réaction de Würtz concorrente lors de la

(¹) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le février 1962 devant la Commission d'examen.

(²) Ch. PRÉVOST et M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1954, 239, 282.

(³) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1956, 43, 161.

préparation du bromure d'allyl-aluminium ou de bromure de propargyl-aluminium, ni réaction de Würtz ultérieure. De plus, dans l'éther ou le tétrahydrofurane, l'aluminium n'est pas attaqué par un bromure saturé ou un chlorure α -éthylénique (ou α -acétylénique).

Cette réactivité, faible vis-à-vis des dérivés halogénés, et au contraire notable vis-à-vis des dérivés carbonylés, fait des aluminiques, comparativement aux magnésiens, des réactifs de choix en série propargylique et surtout en série allylique. En effet, les halogénures allyliques donnent facilement des produits de doublement, par le magnésium, dans l'éther, et la préparation des magnésiens correspondants ne peut se faire qu'en observant des conditions très strictes quant à la température, l'agitation et la dilution des réactifs (3).

Nous avons alors pensé qu'il serait intéressant, au point de vue théorique et au point de vue pratique, partant d'un halogénure donné et d'un métal donné (magnésium ou aluminium), d'obtenir à volonté, ou bien d'excellents rendements en dérivé métallique (et par suite des condensations rémunératrices avec les dérivés carbonylés, puisque l'inertie des organométalliques vis-à-vis des dérivés halogénés ne semble pas entraver leur addition aux dérivés carbonylés), ou bien une réaction de Würtz (concurrente ou consécutive) prépondérante. Pour atteindre ce but, nous avons étudié l'influence du solvant dans la préparation et les réactions des organométalliques.

Cette influence est assez mal connue. Les travaux de Normant (4) ont montré que les halogénures vinyliques, composés à halogène peu mobile, n'attaquent le magnésium qu'au sein d'un solvant basique comme le tétrahydrofurane, et que ce solvant convient moins bien pour les dérivés halogénés saturés et les composés à halogène mobile en général. Il est établi qu'un solvant basique comme la pyridine retarde l'action d'un magnésien saturé sur une cétone, tandis qu'un solvant peu basique rend cette action rapide (5).

En série allylique, Young (3) a constaté, sans donner d'explication, que le doublement était plus prononcé dans l'éther-oxyde de butyle que dans l'éther ; or, l'oxyde de butyle est considéré comme légèrement plus basique que l'éther (6).

Enfin, Gaudemar (2) a constaté que si le magnésien du bromure de propargyle se fait avec de bons rendements dans l'éther, il n'en est plus de même dans le tétrahydrofurane où l'on observe uniquement une réaction de Würtz.

(*) W. G. YOUNG, N. PRATER et S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4908.

(*) H. NORMANT, *C. R.*, 1954, **239**, 1510.

(*) R. N. LEWIS et J. R. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1953.

(*) R. HAMELIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 915.

Nous avons donc cherché à préciser dans quelle mesure intervenait la « basicité » du solvant dans l'action des halogénures α -acétyléniques et α -éthyléniques sur un métal. Pratiquement, nous sommes arrivée aux constatations suivantes :

1° Le tétrahydrofurane et le tétrahdropyranne favorisent les réactions de Würtz concorrente et consécutive, lorsque le métal est le magnésium. Dans cette partie de nos recherches, nous avons étudié le mécanisme de la duplication par le magnésium des bromures α -acétyléniques.

2° Dans le γ -dihydropyranne, dont l'emploi comme solvant n'a été envisagé jusque-là que pour la préparation du chlorure de phénylmagnésium (⁷), la réaction de Würtz concorrente est limitée, mais la réaction de Würtz consécutive reste facile, dans le cas du magnésium. On peut ainsi obtenir de bons rendements en produits de condensation avec les dérivés carbonylés.

3° Le furane, excepté un essai infructueux de Ramsden (⁷) pour la préparation des organomagnésiens vinyliques, n'avait jamais été utilisé comme solvant dans la préparation des organométalliques. Nous avons constaté, d'une part, qu'il supprimait pratiquement les réactions de Würtz concorrente et ultérieure dans le cas du magnésium, et d'autre part qu'il permettait d'obtenir très facilement d'excellents rendements en alcools, en l'utilisant dans une réaction du type « Saytzeff ». De plus, lorsque l'halogénure est trop peu réactif, nous avons obtenu, dans le cas de l'aluminium, la réduction duplicative de la cétone, avec de bons rendements.

Tels sont les principaux résultats dont le présent travail donnera le détail.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des halogénures α -acétyléniques et α -éthyléniques.

Notre travail a nécessité la préparation d'halogénures α -éthyléniques et α -acétyléniques. Nous avons utilisé principalement des bromures et fait appel, dans quelques cas seulement, à des chlorures et à des iodures.

(⁷) H. E. RAMSDEN, A. E. BALINT, W. R. WHITFORD, J. J. WALBURN et O. CSERR, *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 1202.

I. — Préparation des bromures α -acétyléniques.

La littérature mentionne un certain nombre de bromures α -acétyléniques du type $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CHBr} - \text{R}$ ⁽²⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾. Dans notre travail, les bromures α -acétyléniques sont obtenus par éthérification de l'alcool correspondant au moyen du tribromure de phosphore. Nous avons donc préparé d'abord quelques alcools α -acétyléniques.

Alcools α -acétyléniques. — Propyne-1 ol-3 $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CHOH} - \text{R}$. — Ce produit est commercial. Le produit technique sommairement séché sur sulfate de sodium et non redistillé convient pour la préparation du bromure : en effet, les rendements sont pratiquement les mêmes, en employant l'alcool pur ou l'alcool technique, et une distillation comportant des risques d'explosion est ainsi évitée.

Butyne-1 ol-3. — Cet alcool a été obtenu par différents auteurs ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾. Après avoir essayé diverses méthodes : condensation de l'acétylène sur les dérivés carbonylés en présence de potasse anhydre ⁽¹⁸⁾, action du monomagnésien de l'acétylène sur les dérivés carbonylés ⁽¹⁹⁾..., nous avons retenu la méthode de Campbell ⁽¹³⁾ (action de l'acétaldéhyde sur l'acétylure de sodium, au sein de l'ammoniac liquide) car, bien qu'ayant des rendements médiocres, elle est susceptible de fournir des quantités notables d'alcool en une seule manipulation.

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — $E = 107^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4265$; $d_4^{20} = 0,894$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 20,13$. $\text{RM}_{\text{th}} = 20,19$.

Spectre infra-rouge : 3300 cm^{-1} (large bande — OH), 2120 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 860 cm^{-1} ⁽²³⁾ (— C \equiv CH).

Rendement : 20 p. 100.

^(*) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 698.

^(*) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2696.

⁽¹⁰⁾ J. H. WOTIZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 693.

⁽¹¹⁾ R. LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 993.

⁽¹²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE, *C. A.*, 1940, **34**, 4392.

⁽¹³⁾ E. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

⁽¹⁴⁾ G. F. HENNION et W. S. MURRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1220.

⁽¹⁵⁾ P. SÉGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **11**, 948.

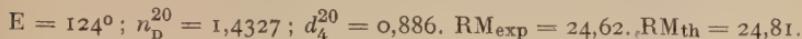
⁽¹⁶⁾ H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 354.

⁽¹⁷⁾ I. N. NAZAROV, I. L. KOTLYAREVSKII et V. F. RYABCHENKO, *C. A.*, 1955, **49**, 927.

⁽¹⁸⁾ G. VAVON, R. DULOU et N. LOZACH, *Manip. de Chimie Organique*, édition 1946.

⁽¹⁹⁾ E. R. JONES, L. SKATTEBØL et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4765.

Pentyne-1, ol-3. — Cet alcool a été décrit par différents auteurs⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾ ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾. Nous avons choisi pour sa préparation le même mode opératoire que celui utilisé pour le butyne-1 ol-3.



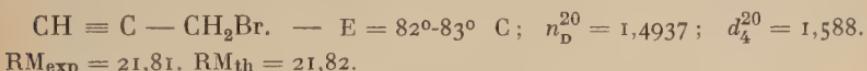
Spectre infra-rouge : 3 300 cm^{-1} (large bande \approx OH), 2 120 cm^{-1} , 1 680 cm^{-1} , 1 855 cm^{-1} ⁽²³⁾ ($\text{--- C} \equiv \text{CH}$).

Rendement : 25-30 p. 100.

Bromures α -acétyléniques. — **Bromure de propargyle** $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Nous avons préparé selon la méthode décrite par Kirmann⁽⁸⁾ : éthérification de l'alcool propargylique par le tribromure de phosphore, en présence de pyridine.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon à trois tubulures de 2 litres, muni d'un agitateur central à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 600 g (2 moles + 10 p. 100) de tribromure de phosphore et quelques gouttes de pyridine. 336 g (6 mol.g) d'alcool sont alors ajoutés goutte à goutte, en une demi-heure environ, tandis que la température du mélange réactionnel est maintenue aux environs de 55° C au moyen d'un bain d'eau glacée.

La première distillation est effectuée directement dans le ballon dans lequel la réaction s'est déroulée. Le bromure distille à 42° C sous une pression de 180 mm de mercure. La rectification est effectuée sous pression ordinaire.



Spectre infra-rouge : 3 250 cm^{-1} , 2 120 cm^{-1} , 870 cm^{-1} ($\text{--- C} \equiv \text{CH}$).

Le rendement est variable d'une préparation à l'autre et est, en moyenne, de 60 p. 100 en produit redistillé.

Bromo-3 butyne-1 $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Ce bromure a déjà été préparé par Gaudemar⁽²⁾, mais nous avons préféré employer la méthode ci-dessous pour nous le procurer.

MODE OPÉRATOIRE ⁽²²⁾. — Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur central à joint de mercure, d'une ampoule à

⁽²⁰⁾ R. LESPIEAU, *C. R.*, 1911, **152**, 879.

⁽²¹⁾ F. C. McGREW et R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1498.

⁽²²⁾ M. BERTRAND, *Thèse (Marseille)*, 1959.

⁽²³⁾ J. H. WOTZ et F. A. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5055.

brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre, 300 g de tribromure de phosphore (1 mol.g + 10 p. 100), quelques cristaux d'hydroquinone, quelques gouttes de pyridine (séchée au préalable sur potasse) et 120 cm³ d'éther anhydre sont introduits. Le ballon est plongé dans un mélange réfrigérant, 210 g (3 mol.g) de butyne-1 ol-3 (rendu soigneusement anhydre), contenant 8 p. 100 de pyridine et 30 cm³ d'éther anhydre sont alors ajoutés. La vitesse d'addition est réglée de façon que la température se maintienne entre 2° et 5° C. Il ne doit pas se produire de dégagement d'acide bromhydrique.

L'addition terminée, on abandonne à la température ambiante (une élévation de température pouvant atteindre 35° C est souvent observée) ; la réaction se termine en 2 ou 3 heures.

Le contenu du ballon se sépare en deux couches. La couche supérieure, séparée par décantation, est lavée à l'eau glacée saturée de chlorure de sodium. La couche inférieure est additionnée d'eau glacée, puis extraite à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et lavées plusieurs fois à l'eau glacée (il vaut mieux ne pas laver avec une solution de bicarbonate de sodium, à cause de la présence d'ester phosphorique acide qui provoque la formation d'une émulsion difficile à casser). Après séchage sur chlorure de calcium anhydre pulvérisé, l'éther est chassé et le résidu est distillé sous pression réduite. La rectification est effectuée sous pression ordinaire.

$\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH.} — E = 92,5^\circ \text{C}; n_{\text{D}}^{20} = 1,4732; d_4^{20} = 1,394.$
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 26,70. \text{ RM}_{\text{th}} = 26,44.$

Spectre infra-rouge (²³) : 3 250 cm⁻¹, 2 120 cm⁻¹, 1 690 cm⁻¹, 858 cm⁻¹ (—C ≡ CH).

Rendement : 46 p. 100.

Bromo-3 pentyne-1 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH.} —$ Nous l'avons préparé selon le même mode opératoire que le bromo-3 butyne-1.

$E_{100 \text{ mm}} = 60^\circ \text{C. } E = 116^\circ \text{C; } n_{\text{D}}^{20} = 1,473.$

Spectre infra-rouge (²³) : 3 250 cm⁻¹, 2 120 cm⁻¹, 1 720 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ (—C ≡ CH).

Rendement : 50 à 55 p. 100.

II. — Préparation des halogénures α -éthyléniques.

Certains halogénures α -éthyléniques utilisés dans nos expériences sont des produits commerciaux : chlorures et bromures d'allyle et de benzyle. Ces produits sont séchés sur chlorure de calcium et redistill-

lés avant leur emploi. Ils ne présentent aucune impureté, du moins décelable par spectrographie infra-rouge. Ceux que nous avons dû préparer ont été obtenus, soit par les méthodes utilisant l'action du trihalogénure de phosphore ou de l'hydrazide sur les alcools correspondants : halogénures de cinnamyle⁽¹⁸⁾ (24) (25), bromure de crotyle et bromo-3 butène-1⁽²⁶⁾ (27), soit par la méthode d'échange d'halogènes : iodure d'allyle⁽²⁸⁾.

Ces divers modes opératoires sont classiques et il nous a paru inutile de les décrire en détail.

CHAPITRE II

Purification des solvants. Réactions secondaires éventuelles.

Purification.

Le tétrahydrofurane, le tétrahydropyranne, l'éther-oxyde d'éthyle, le γ -dihydropyranne et le furane, que nous avons utilisés, sont les produits commerciaux, purifiés et desséchés.

Le tétrahydrofurane et le tétrahydropyranne sont tout d'abord déshydratés sur potasse en pastilles, puis distillés.

L'éther-oxyde d'éthyle est distillé sur anhydride phosphorique. Le γ -dihydropyranne est déshydraté sur potasse en pastilles, puis distillé sur sodium.

Enfin, le furane commercial, stabilisé par de l'hydroquinone, est distillé, soit directement, soit après passage sur potasse en pastilles.

Ces cinq éther-oxydes sont ensuite conservés sur fils de sodium.

Réactions secondaires éventuelles.

Les réactions secondaires envisagées dans ce chapitre sont dues à l'action possible des organométalliques sur des solvants hétérocycliques ; les solvants sont aussi susceptibles d'être altérés plus ou moins par des traces d'hydracides.

⁽²⁴⁾ B. GREY, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1093.

⁽²⁵⁾ CLAISEN et TIETZE, *Ber.*, 1926, **59**, 2344.

⁽²⁶⁾ W. G. YOUNG et LANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2053.

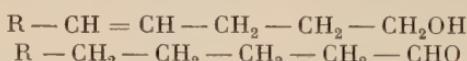
⁽²⁷⁾ W. G. YOUNG et K. J. NOZAKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 311.

⁽²⁸⁾ H. FINKELSTEIN, *Ber.*, 1910, **49**, 1528.

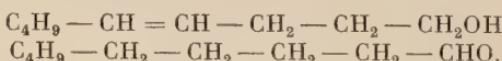
1^o Action des organométalliques. — Il est logique d'envisager la possibilité de l'ouverture des composés hétérocycliques par action des organométalliques, selon un processus analogue à celui de l'action des organomagnésiens sur l'oxyde d'éthylène (²⁹).

Considérons d'abord les organomagnésiens ; dans le tétrahydrofurane et le tétrahydronyranne, nous n'avons jamais constaté de réactions d'ouverture. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats de M. Normant, qui n'a constaté des réactions de ce type que vers 190°, 200° C (³⁰).

Dans nos conditions opératoires, le γ -dihydronyranne ne donne pas de réaction avec les organomagnésiens. Hill et coll. (³¹) ont obtenu, selon la nature de R, l'un ou l'autre ou le mélange des deux produits d'ouverture :



en chauffant à 36° C, pendant 40 heures, un organomagnésien dans le γ -dihydronyranne (rendements = 25 à 30 p. 100). Nous avons chauffé à 45° C, pendant 15 heures, 0,5 molécule de bromure de butyl-magnésium formé au sein du γ -dihydronyranne et nous n'avons obtenu qu'un très faible rendement (environ 7 p. 100) en mélange des deux produits attendus :



Ces mêmes auteurs signalent aussi la coupure des 2,5-diméthylfurane et homologues, dans des conditions analogues à celles donnant l'ouverture du γ -dihydronyranne, mais nous n'avons jamais décelé de produit résultant de l'action du magnésien sur le furane, au cours de nos expériences.

Quant aux organoaluminiques, ils ne donnent pas de réactions secondaires avec le solvant : ce résultat était tout à fait prévisible ; en effet, nous verrons plus loin que les aluminiques agissent, difficilement et de façon incomplète, sur l'oxyde d'éthylène, donc *a fortiori* ils n'agiront pas sur des éther-oxydes plus stables.

2^o Action des hydracides à l'état de traces. — Si les traces d'hydracide qui accompagnent souvent les halogénures sont sans effet apparent sur le tétrahydrofurane, le tétrahydronyranne et l'éther-oxyde d'éthyle, par contre, nous avons observé dans le cas du

(²⁹) V. GRIGNARD, *C. R.*, 1903, **136**, 1260.

(³⁰) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 728-731.

(³¹) C. M. HILL, G. M. SENTER, L. HAYNES et M. E. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4538.

γ -dihydropyranne la formation d'une petite quantité d'un dimère de ce composé et, dans le cas du furane, une résinification brutale de ce solvant, ce qui nous oblige à une purification soigneuse des halogénures.

Dimère du γ -dihydropyranne. — Pour nous assurer de l'influence des hydracides sur le γ -dihydropyranne, nous avons chauffé, en présence de traces d'acide bromhydrique sec, 100 cm³ de ce solvant pendant quelques heures. Dans ces conditions, nous avons obtenu, avec des rendements de 20 à 23 p. 100, un produit présentant les caractères suivants :

$$E_{15 \text{ mm}} = 114^\circ \text{ C} ; n_D^{20} = 1,4899 ; d_4^{17} = 1,047.$$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,55 ; H, 9,63, ce qui correspond à la formule $(C_5H_8O)_n$. — *Calc.* : C, 71,49 ; H, 9,60.

Le point d'ébullition et les constantes physiques montrent que n est probablement égal à 2. La détermination de la masse moléculaire par cryoscopie nous donne M = 176, ce qui confirme la valeur attribuée à n .

Le spectre infra-rouge de $(C_5H_8O)_2$ présente de nombreuses bandes et entre autres une bande à 1 665 cm⁻¹ (— CH = CH —), mais il n'a pas de bande correspondant à une fonction alcool ou à une fonction carbonylée. Ce composé donne une 2,4-dinitrophénylhydrazone : F = 148° C.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,31 ; H, 6,15 ; N, 15,34.

Par hydrogénéation catalytique (nickel de Raney) dans l'acétate d'éthyle et sous pression, il nous fournit, avec un très bon rendement, un composé dont les constantes sont les suivantes :

$$E_{15 \text{ mm}} = 112^\circ \text{ C} ; n_D^{20} = 1,4721 ; d_4^{20} = 1,014.$$

Le spectre infra-rouge ne présente plus de bande à 1 665 cm⁻¹, il n'a pas non plus de bande correspondant à une fonction alcool ou à une fonction carbonylée.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,62 ; H, 10,55, ce qui nous conduit à la formule $(C_5H_9O)_2$. — *Calc.* : C, 70,59 ; H, 10,59.

Ces données nous permettent de supposer que la structure de $(C_5H_8O)_2$ se compose vraisemblablement de deux hétérocycles en C₅ liés directement, l'un d'eux possédant une double liaison.

$(C_5H_9O_2)$ a été oxydé au moyen de MnO₄K en excès et le mélange d'acides obtenu a été estérifié par le diazométhane. La chromatogra-

phie en phase vapeur nous a permis d'identifier sans ambiguïté deux des trois constituants du mélange d'esters :

L'ester diméthylsuccinique : $\text{CH}_3 - \text{OCO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$;
 L'ester diméthylglutarique : $\text{CH}_3 - \text{OCO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$;

le troisième produit est, selon toute vraisemblance :



L'évaluation des aires sur le diagramme nous montre que l'ensemble : ester succinique plus troisième produit est sensiblement égal à la quantité d'ester glutarique.

De toute façon, seul le produit de structure :



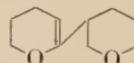
est susceptible de fournir par oxydation à la fois de l'acide succinique et de l'acide glutarique.

Remarquons qu'un produit possédant cette structure a pour réfraction moléculaire : $\text{RM}_{\text{th}} = 47,27$; cette valeur est très proche de celle de la réfraction moléculaire expérimentale correspondant à $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})_2$: $\text{RM}_{\text{exp}} = 47,14$.

Du fait que $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})_2$ donne très facilement une 2,4-dinitrophénylhydrazone, il est logique de penser à une structure d'éther-oxyde vinylique, et la réaction positive au nitrate d'argent ammoniacal nous fait choisir la formule :



de préférence à la formule :



(ces deux structures ont pour réfraction moléculaire théorique : $\text{RM}_{\text{th}} = 46,80$, alors que $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})_2$ possède une réfraction moléculaire $\text{RM}_{\text{exp}} = 46,52$).

En milieu acide nous obtiendrons : $\text{CH}_2\text{OH} \text{---} \text{CHO} \text{---} \text{O}$ dont la 2,4-dinitrophénylhydrazone a pour analyse calculée : C, 52,46 ; H, 6,01 ; N, 15,30, ce qui est en très bon accord avec l'analyse de la 2,4-dinitrophénylhydrazone obtenue expérimentalement.

REMARQUE. — Ce dimère semble identique au composé $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ obtenu par Glacet (*) dans les produits de pyrogénération de l' α -anilino-tétrahydropyanne (32). Les spectres infra-rouges des 2,4-dinitrophé-

(*) Nous remercions vivement M. Glacet qui nous a fait parvenir un échantillon de 2,4-dinitrophénylhydrazone.

(32) Ch. GLACET, *C. R.*, 1952, 234, 635.

nylhydrazones sont superposables et le point de fusion du mélange de deux échantillons est le même que celui des constituants.

CONCLUSION. — Ces expériences permettent de voir que les réactions secondaires sur le solvant sont négligeables, sauf dans le cas de l'action d'une trace d'hydracide sur le furane ; ces cinq étheroxydes peuvent donc être utilisés sans inconvénients dans la préparation et les réactions des organométalliques.

CHAPITRE III

Quelques réactions des organoaluminiques saturés ou non saturés.

I. — Organoaluminiques saturés.

Nous avons tenté de généraliser la méthode de Gaudemar permettant de préparer des aluminiques dans les mêmes conditions que les organomagnésiens⁽³³⁾.

En fait, ces aluminiques ne se forment qu'à partir du bromure d'allyle, du bromure de propargyle et de leurs homologues, et il n'a pas été possible d'étendre la méthode aux bromures saturés et phényles. Par contre, des méthodes trop coûteuses pour être pratiques permettent de préparer des aluminiques symétriques R_3Al ou Ar_3Al ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾.

D'autre part, l'action des éthers bromhydriques saturés sur l'aluminium, sans solvant, mais en présence d'une trace de chlorure d'aluminium anhydre, conduit à des mélanges d'aluminiques mixtes : R_3Al , R_2AlBr , $RAlBr_2$ (à côté d' $AlBr_3$)⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾. Ces mélanges peuvent être, en principe, séparés en leurs constituants⁽³⁹⁾, mais les difficultés de cette analyse enlèvent également aux réactifs ainsi isolés, tout intérêt pratique.

En général, les réactifs obtenus ne présentent pas les propriétés des organomagnésiens : le gaz carbonique n'agit pas sur ces composés. L'acétone est condensée en oxyde de mésityle⁽³⁸⁾... Toutefois, Gilman⁽³⁵⁾ prépare quelques alcools à partir du tri-*p*.tolylaluminium ou

⁽³³⁾ L. GROIZELAUX-MIGINIAC, *C. R.*, 1956, **242**, 1491.

⁽³⁴⁾ B. BUCKTON et W. ODLING, *Ann. Chem. Phys.*, 1865, **4**, 492.

⁽³⁵⁾ H. GILMAN et K. E. MARPLE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 133.

⁽³⁶⁾ H. GILMAN et L. D. APPERSON, *J. Org. Chem.*, 1939, **4**, 162.

⁽³⁷⁾ J. R. SPENCER et M. L. WALLACE, *J. Chem. Soc.*, 1908, 1827.

⁽³⁸⁾ V. GRIGNARD et R. L. JENKINS, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1376.

⁽³⁹⁾ A. V. GROSSE et J. M. MAWITY, *J. Org. Chem.*, 1940, **5**, 106-121.

du triphénylaluminium et de cétones ou d'aldéhydes non énolisables, mais les rendements sont médiocres. Par contre, Apperson (40) et Adkins (41) préparent des cétones, avec d'excellents rendements, par action de divers organoaluminiques sur les chlorures d'acide.

Nous avons étudié l'action de quelques dérivés carbonylés non énolisables sur le bromure d'éthylaluminium préparé sans solvant, selon le mode opératoire de Grignard (38), mais les rendements sont faibles. Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau I.

Il était donc intéressant de voir si la solvatation des mélanges d'aluminiques mixtes, préparés selon la méthode de Grignard (38), les transformerait en agents de synthèse utilisables.

La solvatation est aisée, l'addition d'éther ou de tétrahydrofurane provoque un effet thermique considérable. Mais les solvats ainsi préparés se comportent vis-à-vis des aldéhydes et des cétones énolisables comme agent de condensation : c'est ainsi que l'acétone est transformée en oxyde de mésityle sans apparition d'alcool tertiaire.

Nous avons alors essayé l'action de quelques dérivés carbonylés non énolisables sur le bromure d'éthylaluminium solvaté, ce qui nous a conduite à l'alcool dans quelques cas, mais avec de faibles rendements.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'une entrée d'azote sec, on place 0,5 at-g (13,5 g) de tournures d'aluminium, 2 g d'iode et 3 g d' AlCl_3 . On introduit quelques gouttes de bromure d'éthyle, la réaction se déclenche et on verse ensuite goutte à goutte 0,75 mol.g de bromure d'éthyle, puis 400-500 cm³ d'éther ou de tétrahydrofurane ; 0,525 mol.g de dérivé carbonylé dissous dans un volume égal de solvant, sont ensuite condensés à 0° C.

La faiblesse des rendements et le fait qu'on récupère en grande partie le dérivé carbonylé inaltéré nous incite à penser que, parmi les constituants de l'aluminique mixte $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlBr}_2$ et AlBr_3 , seuls seraient actifs pour la synthèse espérée les moins abondants, mais nous avons déjà fait remarquer que la séparation préalable rend la méthode pratiquement inapplicable.

En conclusion, si nous avons établi que les produits d'attaque de l'aluminium par le bromure d'éthyle utilisés, soit à l'état pur, soit solvatés, engendrent au moins partiellement des alcools avec les aldéhydes ou les cétones non énolisables, nous devons reconnaître que ce réactif est loin de présenter des avantages sur les magnésiens saturés.

(40) L. D. APPERSON, *C. A.*, 1942, 4476.

(41) H. ADKINS et C. SCANLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2854.

I. — TABLEAU DES RÉSULTATS

Dérivé carbonylé	Réactif $C_2H_5Al\ 2/3Br$	Produit obtenu	Rendement p. 100	Identification des composés obtenus
C_6H_5-CHO	Solvaté par l'éther.	$C_6H_5-CHOH-C_2H_5$	15	$E=116^\circ/32\ mm$ (42) $n_D^{20}=1,5233, d_4^{20}=1,003$ Phényluréthane : F : 79°
	Solvaté par le THF.	$C_6H_5-CHOH-C_2H_5$	25	
	Sans solvant.	Goudrons		
$HCHO$	Solvaté par l'éther.	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	25	$E=97^\circ$ (43) Phényluréthane : F : 45°
	Sans solvant.	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	22	
$C_6H_5-CO-C_6H_5$	Solvaté par l'éther.	Pas d'action		$F:50^\circ C$ (44) Produit identique à celui de déshydratation de l'alcool : $C_6H_5-C(OH)(C_6H_5)-C_2H_5$ préparé par synthèse magnésienne.
	Solvaté par le THF.	<i>Id.</i>		
	Sans solvant.	$(C_6H_5)_2C=CH-CH_3$	30	
	Solvaté par l'éther.	Pas d'action		
	Solvaté par le THF.	<i>Id.</i>		
	Sans solvant.	Goudrons		

II. — Organoaluminiques non saturés.

Les propriétés générales des aluminiques non saturés, préparés à partir du bromure de propargyle et du bromure d'allyle, ont été étudiées par Gaudemar.

Ces aluminiques réagissent sur les dérivés carbonylés avec d'excellents rendements (45), sur les chlorures d'acide, les esters, l'acétate de sodium et même l'acide acétique employé en défaut (46). Les acetyléniques vrais et le gaz carbonique à la pression ordinaire ne semblent pas agir sur ces composés, même dans des solvants à points d'ébullition plus élevés que celui de l'éther (46) ; par contre, la car-

(42) V. GRIGNARD, *C. R.*, 1901, **132**, 623.

(43) V. GRIGNARD et L. TISSIER, *C. R.*, 1902, **134**, 108.

(44) H. MASSON, *C. R.*, 1902, **135**, 533.

(45) Ch. PRÉVOST et M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1954, **239**, 282.

(46) M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1954, **239**, 1303.

bonatation sous pression conduit à l'alcool tertiaire (2). Les nitriles sont sans action ou bien se polymérisent. Le bromure de propargyl-aluminium ne semble pas réagir sur le N,N-diméthylbenzamide (47).

Les réactions d'acroylation sont assez difficiles, les sulfates d'alcoyle et l'éther chlorométhylique donnent de bons rendements (48), mais les dérivés halogénés allyliques et propargyliques n'agissent pas, même à chaud.

Il semble donc que le domaine d'utilisation de ces réactifs aluminiums soit plus restreint que celui des magnésiens.

Nous avons cependant tenté d'étendre quelque peu le domaine d'application des organoaluminiques non saturés.

Mode opératoire pour la préparation d'un organoaluminique non saturé.

— L'appareillage consiste en un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec. L'azote n'est utilisé que pendant la condensation ultérieure car la préparation se faisant à chaud, la vapeur d'éther suffit à isoler le réactif de l'oxygène et de l'humidité de l'air.

L'aluminium (1/3 d'at-g : 9 g) est recouvert d'une petite quantité d'éther anhydre, on ajoute 1 g de chlorure mercurique et une réaction vive se déclenche après un léger chauffage tandis que le milieu se trouble. L'ébullition cesse au bout de quelques minutes. 2 ou 3 cm³ de bromure de propargyle (ou d'allyle) sont ajoutés, et la réaction s'amorce immédiatement tandis que la phase éthérée redevient limpide. On ajoute alors goutte à goutte 1/2 mol.g d'halogénure dissous dans deux volumes d'éther anhydre, de façon à maintenir une douce ébullition. L'addition terminée, le ballon est chauffé pendant plusieurs heures jusqu'à disparition presque totale de l'aluminium.

La préparation au sein du tétrahydrofurane se conduit de façon identique, et la température est maintenue aux environs de 40° C-45° C.

1^o Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur les quinones. — A notre connaissance, l'action des aluminiques sur les quinones n'a pas été étudiée, mais celle des magnésiens a donné lieu à de nombreuses expériences ; les quinones, excepté la para-benzoquinone (49) (50) réagissent avec les magnésiens, mais les rendements en produits isolables et identifiables sont faibles car, dans la plupart des cas, la plus grande partie des produits obtenus est sous forme d'huile ou de goudrons. En particu-

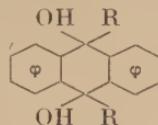
(47) F. GAUDEMAR-BARDONE, *Ann. Chim.*, 1958, **43**, 52.

(48) M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1956, **243**, 1216.

(49) E. BAMBERGER et L. BLANGEY, *Ann.*, 1911, **384**, 272.

(50) L. I. SMITH et H. M. CRAWFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 869.

lier, l'action sur l'anthraquinone, des magnésiens saturés⁽⁵¹⁾ (⁵²), phényliques⁽⁵³⁾, acétyléniques⁽⁵⁴⁾ et tout récemment allyliques ou propargyliques⁽⁵⁵⁾, a permis d'obtenir avec des rendements ne dépassant pas 50 p. 100, les dialcoyl (ou diaryl)-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracènes :



Action sur l'anthraquinone. — Les organoaluminiques non saturés agissent sur l'anthraquinone et donnent les diquinols correspondants, mais nous avons constaté qu'il était préférable d'opérer au sein du tétrahydrofurane ; en effet, dans l'éther, il se produit une brusque élévation de température au cours de la réaction, le contenu du ballon se résinifie et divers essais menés selon des conditions expérimentales variées ne nous ont donné que de très faibles rendements en produit attendu. Par contre, la réaction est aisée dans le tétrahydrofurane.

Mode opératoire. — A 0,5 mol.g d'aluminique d'allyle ou de propargyle préparé dans le tétrahydrofurane et refroidi par un mélange glace-sel, on ajoute 0,15 mol.g d'anthraquinone en suspension dans ce même solvant. La réaction se déclenche dès le début de l'addition. Après la fin de l'introduction, on laisse revenir à température ambiante et les produits réactionnels sont versés dans de l'eau glaciée⁽²⁾. Après extraction à l'éther, la couche organique est séchée puis distillée. Le produit résiduel, coloré en jaune clair, est sous forme huileuse, mais il cristallise ensuite assez facilement.

Dipropargyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène. — F : 166° (recristallisé à partir du toluène).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,38 ; H, 5,63. — Calc. : C, 83,33 ; H, 5,55.

Spectre infra-rouge (dans le nujol) : 3 250 cm⁻¹, 2 110 cm⁻¹ (—C ≡ CH), 3 350 cm⁻¹ (—OH), 1 600 cm⁻¹ (—C₆H₅).

Rendement : 50 p. 100.

⁽⁵¹⁾ A. GUYOT et L. STAEHLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 1152.

⁽⁵²⁾ BACHMAN et CHEMERDA, *J. Org. Chem.*, 1939, **4**, 583.

⁽⁵³⁾ A. HALLER et L. GUYOT, *C. R.*, 1904, **138**, 328, 1251.

⁽⁵⁴⁾ G. DUFFRAISSE, J. MATHIEU et G. RIO, *C. R.*, 1948, **227**, 937.

⁽⁵⁵⁾ W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (à paraître).

Diallyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène. — F : 98° C (point de fusion difficile à déterminer). Le produit est recristallisé dans l'éther de pétrole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,98 ; H, 6,92. — Calc. : C, 82,19 ; H, 6,85.

Spectre infra-rouge (dans le nujol) : 1 645 cm⁻¹, 992 cm⁻¹, 912 cm⁻¹ (—CH = CH₂), 3 350 cm⁻¹ (—OH), 1 600 cm⁻¹ (—C₆H₅).

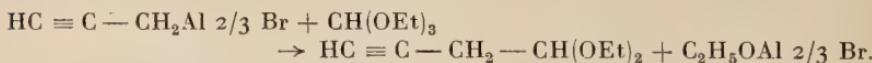
Rendement : 40 p. 100.

La détermination de la structure (*cis* ou *trans*) de ces composés est actuellement en cours d'étude dans un travail concernant la stérocémie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone⁽⁵⁵⁾.

Action sur la *p*.benzoquinone. — Les organoaluminiques non saturés se comportent comme les magnésiens vis-à-vis de la *p*.benzoquinone : nous n'avons pas pu obtenir de produits de condensation ; dans nos différentes expériences, nous avons récupéré la majeure partie de la quinone mise en jeu. Mais nous avons cependant observé avec surprise la formation d'une faible quantité d'hydroquinone (F = 170°). Ce fait a déjà été observé dans l'action d'un magnésien ne présentant pas d'hydrogène en α du groupe C — MgX (susceptible de s'éliminer) : *p*.C₆H₅ — C₆H₄MgBr⁽⁵⁶⁾. Les auteurs observent en même temps la formation du carbure C₆H₅ — C₆H₄ — C₆H₄ — C₆H₅.

Dans notre cas, la quantité de biallyle ou de bipropargyle qui se formerait, selon un tel processus, est beaucoup trop faible pour être mise facilement en évidence, et il est difficile d'expliquer le mécanisme d'une telle réaction.

2^o Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur l'orthoformiate d'éthyle. — Diéthoxy-1,1 butyne-3 :



Ce produit a déjà été obtenu par déshydrohalogénéation de l'acétal mono-bromocrotonique⁽⁵⁷⁾ ou par action du bromure de propargyl-magnésium sur l'orthoformiate avec un rendement de 27 p. 100⁽²²⁾.

On opère de la façon suivante : l'orthoformiate d'éthyle (0,35 mol. g) est additionné assez rapidement à l'aluminique (0,5 mol. g) préparé dans l'éther anhydre, et refroidi par un mélange glace-sel ou mieux par une suspension dans l'acétone de neige carbonique mise en proportions telles que la température se maintienne vers — 30° C. L'addi-

⁽⁵⁶⁾ D. E. WORRALL et S. COHEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 533.

⁽⁵⁷⁾ J. WIEMANN et M. CHAPERON, *C. R.*, 1951, **232**, 2332.

tion terminée, on laisse revenir à 0° C et les produits de la réaction sont versés sur de l'eau glacée. La couche éthérée, colorée en rouge clair, est séchée, puis distillée.

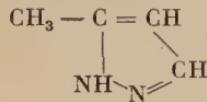
$E_{22} \text{ mm} = 62^\circ \text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4220$; $d_4^{20} = 0,894$. RM_{th} = 40,43.
RM_{exp} = 40,37.

Dosage d'acétylénique vrai : 99 % (méthode de Marzak et Koulkes (58)).

Spectre infra-rouge : 3250 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} (—C ≡ CH), 1115 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} (—CH(OEt)₂).

Rendement : 62 à 76 p. 100.

DÉRIVÉ CARACTÉRISTIQUE. — L'acétal est traité par le sulfate d'hydrazine, ce qui nous conduit au méthyl-3 (5) pyrazole :



$E_{25} \text{ mm} = 1110$; $n_D^{20} = 1,5970$; F = 139°-140° (22) (59).

Ces constantes sont en bon accord avec celles données dans la littérature.

Le spectre infra-rouge, en tout point superposable à celui obtenu par Bertrand, présente de nombreuses bandes. Parmi celles-ci, les bandes à 1640 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du système :



Diéthoxy-1,1 butène-3 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OEt})_2$. — Le produit a déjà été signalé (61). La préparation de ce composé s'effectue selon le mode opératoire décrit ci-dessus, mais à température relativement plus élevée : entre 0° et 5° C :

$E_{12} \text{ mm} = 38^\circ \text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4107$; $d_4^{20} = 0,845$; RM_{th} = 41,96
RM_{exp} = 42,28.

Spectre infra-rouge : 1645 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 915 cm^{-1} ($\text{CH}_2 = \text{CH} -$), 1120 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} (—CH(OEt)₂).

Rendement : 30 p. 100.

2,4-dinitrophénylhydrazone : F = 192°.

(58) MARZAK et KOULKES, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 364.

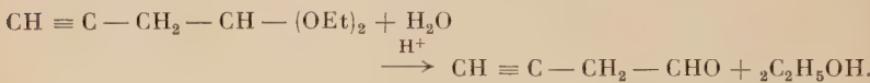
(59) A. N. NESMEYANOV et coll., *C. A.*, 1951, **45**, 1585.

(60) L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*, édition 1958.

(61) SABURO HATTORI, *C. A.*, 1958, 10159.

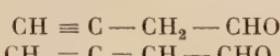
Anal. : Tr. p. 100 : C, 48,02 ; H, 4,54, N, 22,54. — Cal. p. 100 : C, 48,0 H, 4,0, N, 22,4.

Hydrolyse du diéthoxy-1,1 butyne-3 :



Nous avons essayé plusieurs méthodes parmi celles habituellement employées pour l'hydrolyse des acétals acyléniques⁽⁶²⁾ (⁶³) ou des acétals d'aldéhydes fragiles⁽⁶⁴⁾. L'hydrolyse à l'aide d'une solution d'acide oxalique⁽⁶³⁾ nous a permis d'obtenir avec un mauvais rendement, une fraction ($E = 70^\circ\text{-}75^\circ\text{C}$) d'odeur très irritante, jaunissant très rapidement malgré les précautions prises. Le spectre infra-rouge présente les bandes caractéristiques suivantes :

3200 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} , ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) ; 1935 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} , 845 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$) ; 1725 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} ($-\text{CHO}$).

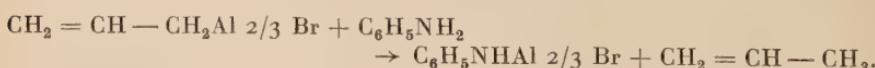


le composé acetylénique dominant nettement.

Ce mélange d'aldéhydes a été signalé dans l'action du bromure de propargyl-magnésium sur le N,N-diméthylformamide, mais là non plus les constituants n'ont pas pu être isolés⁽⁴⁷⁾.

3° Action de l'aniline sur les aluminiques non saturés ; préparation d'anilinoaluminiques et condensation avec les dérivés carbonylés. — *A priori*, nous pouvions penser que nos essais seraient infructueux puisque les organoaluminiques non saturés n'agissent pas sur les acétyléniques vrais (46).

A 15° C, l'aniline agit sur le bromure d'allyl-aluminium préparé dans l'éther, selon le schéma réactionnel :



Le rendement de cette réaction (95 p. 100) a été déterminé par la quantité de 1,2-dibromopropane formé ($E_{80 \text{ mm}} = 73^\circ$, $n_D^{17} = 1,5205$, $d_4^{17} = 1,931$) en faisant barboter le propylène dans une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. En décomposant le produit

⁽⁶²⁾ J. C. LUNT et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3364.

(⁶³) R. A. RAPHAËL et F. SONDHEIMER, J. Chem. Soc., 1951, 2603.

(⁶⁴) P. Z. BEDOUKIAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 889.

réactionnel par l'alcool absolu, puis par l'eau, nous retrouvons pratiquement la quantité d'aniline mise en jeu.

Par chauffage, en présence d'un excès d'organoaluminique, le second hydrogène est attaqué.

Des résultats analogues peuvent être atteints en opérant avec le bromure de propargyl-magnésium, ainsi qu'en remplaçant l'éther par le tétrahydrofurane.^a

Condensation avec les dérivés carbonylés. — L'anilinoaluminique ainsi obtenu nous a permis de préparer quelques aniles, habituellement formés par chauffage prolongé de l'aniline et du dérivé carbonylé, en présence d'un déshydratant⁽⁶⁵⁾ (⁶⁶).

La condensation s'effectue selon le mode opératoire habituel, à — 15° C pour les cétones aliphatiques, à 0° C pour les cétones aromatiques.

Acétone-anile : $C_6H_5 - N = C(CH_3)_2$ (⁶⁷) :

$E_{15\text{ mm}} = 104^\circ \text{ C.}$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,05 ; H, 8,19 ; N, 10,68. — Calc. : C, 81,20 ; H, 8,27 ; N, 10,52.

Rendement : 12 p. 100.

Benzophénone-anile : $C_6H_5 - N = C(C_6H_5)_2$ (⁶⁵). — F = 116° (recristallisé dans l'éther de pétrole). Cristaux jaunes.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,92 ; H, 5,84 ; N, 5,64. — Calc. : C, 88,72 ; H, 5,83 ; N, 5,45.

Rendement : 70 p. 100.

Dypnone-anile : $C_6H_5 - N = C(C_6H_5) - CH = C(CH_3) - C_6H_5$ (⁶⁸). — Le dypnone-anile est le résultat de la condensation sur l'aniline du produit de crotonisation de l'acétophénone. F = 102°-103° (recristallisé dans l'alcool). Cristaux jaunes.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,67 ; H, 6,52 ; N, 4,84. — Calc. : C, 88,88 ; H, 6,39 ; N, 4,71.

Rendement : 53 p. 100.

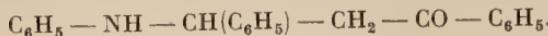
(⁶⁵) G. REDDELIER, *Ber.*, 1909, **42**, 4760.

(⁶⁶) J. TAMBOR et F. WILDI, *Ber.*, 1898, **31**, 352.

(⁶⁷) G. REDDELIER et A. THURM, *Ber.*, 1932, **65**, 1511.

(⁶⁸) G. REDDELIER, *Ber.*, 1913, **46**, 2715.

β-phényl, β-phénylamino-propiophénone. — Ce produit a été obtenu à partir de la chalcone⁽⁶⁶⁾ (⁶⁹) :



F = 172° (recristallisé dans l'alcool). Aiguilles blanches.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,41 ; H, 6,45 ; N, 4,63. — Calc. : C, 83,7 ; H, 6,3, N, 4,6.

Rendement : 50 p. 100.

Nous n'avons pas observé la formation de l'anile de la chalcone⁽⁷⁰⁾.

4° Réaction d'échange entre les éther-oxydes α-β dibromés et le bromure de propargyl-aluminium et le bromule d'allyl-aluminium. — Gaudemar a montré que les aluminiques n'agissaient que sur des composés à halogène très mobile comme l'éther chlorométhyllique⁽⁴⁸⁾, nous avons voulu savoir s'ils donneraient aussi une réaction avec les éther-oxydes α-β-dibromés.

Nos expériences ont été effectuées avec le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane (E = 78°/21 mm) préparé par action du brome sur l'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle⁽⁷¹⁾.

Mode opératoire. — L'organoaluminique préparé dans l'éther selon la méthode habituelle, est refroidi à 0° C. L'éther dibromé (75 p. 100 de la quantité théorique) dissous dans un volume égal d'éther anhydre, est introduit goutte à goutte tout en agitant vigoureusement. L'opération terminée, on abandonne une nuit à température ambiante. Les produits de la réaction sont hydrolysés avec de l'eau glacée. La couche organique est séparée et la phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Après lavage à l'eau, la couche éthérée est séchée sur carbonate de potassium, puis distillée.

Bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4 :



Ce composé a été également obtenu par synthèse magnésienne⁽⁷²⁾.

E_{12 mm} = 72°-73° C ; n_{D}^{17} = 1,4749 ; d_4^{17} = 1,286. RM_{exp} = 42,06.
RM_{th} = 41,83.

Dosage d'acétylénique vrai : 95-98 p. 100.

⁽⁶⁹⁾ Ch. MAYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 158.

⁽⁷⁰⁾ H. V. MOYER et F. B. DAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2296.

⁽⁷¹⁾ H. NORMANT et G. MARTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 427.

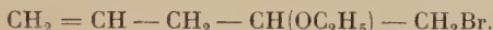
⁽⁷²⁾ M. BERTRAND, *C. R.*, 1957, **244**, 619.

Spectre infra-rouge : 3 200 cm^{-1} , 2 110 cm^{-1} ($\text{—CH} \equiv \text{CH}$) ; 1 940 cm^{-1} , 845 cm^{-1} ($\text{—CH} = \text{C} = \text{CH}_2$) ; 1 100 cm^{-1} , ($\text{—OC}_2\text{H}_5$).

Le spectre infra-rouge indique la présence d'une quantité très faible d'isomère allénique $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} — \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) — \text{CH}_2\text{Br}$ (environ 5 p. 100). Cette réaction met donc en évidence un cas de réarrangement propargyl-allénylique partiel, réarrangement constaté aussi par Bertrand (27) dans la réaction d'échange entre le bromure de propargyl-magnésium et les éther-oxydes α - β -dibromés.

Les rendements de cette réaction varient de 61 à 74 p. 100.

Bromo-1 éthoxy-2 pentène-4 :



Ce composé a déjà été préparé par réaction d'échange entre le bromure d'allyl-magnésium et le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane, avec un rendement de 50 p. 100 (73).

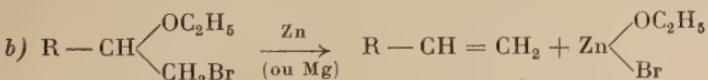
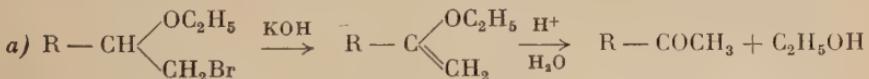
$E_{16 \text{ mm}} = 69^\circ \text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4610$; $d_4^{20} = 1,2136$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 43,62$. $\text{RM.th} = 43,47$.

Spectre infra-rouge : 1 642 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 910 cm^{-1} ($\text{—CH} = \text{CH}_2$) ; 1 110 cm^{-1} ($\text{—OC}_2\text{H}_5$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 43,6 ; H, 6,9 ; Br, 41,53. — Calc. : C, 43,52 ; H, 6,73 ; Br, 41,45.

Les rendements de cette préparation varient de 84 à 91 p. 100.

A partir des halogénoéthyliques ainsi obtenus, nous avons tenté de préparer les cétones et les carbures correspondants selon les deux schémas réactionnels suivants :



a) *Passage aux cétones.* — Nos essais, conduits avec toutes les précautions possibles, selon le mode opératoire décrit par Normant et Martin (71), n'ont donné dans les deux cas qu'une faible quantité de produit cétonique jaunissant rapidement à l'air. Mais nous avons pu préparer les 2,4-dinitrophénylhydrazones correspondantes, à partir des solutions renfermant l'alcooxydiène ou l'alcoxyényne intermédiaire :

(73) B. H. SHOEMAKER et C. E. BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1509.

2,4 dinitrophénylhydrazone de $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$. — Couleur rouge. $F = 157^\circ \text{ C}$.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,42. — *Calc.* : N, 21,20.

2,4 dinitrophénylhydrazone de $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COCH}_3$. — Couleur orangée. $F = 147^\circ \text{ C}$.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,62. — *Calc.* : N, 21,37.

REMARQUE. — Nous avons appris, peu après ces expériences, que Bertrand avait préparé des cétones alléniques par hydrolyse des étheroxydes vinylacétyléniques vrais obtenus par déshydrohalogénéation de l'éthoxy-2-bromo-1 pentyne-4 et de l'éthoxy-4 bromo-5 hexyne-1, mais les rendements sont trop faibles pour que la méthode présente un intérêt pratique (⁷⁴).

b) Passage aux carbures. — Le bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4 et le bromo-1 éthoxy-2 pentène-4 sont susceptibles de fournir respectivement le pentène-1 yne-4 et le pentadiène-1-4. Effectivement, l'éther acetylénique bromé contenant un peu d'isomère allénique, traité par le zinc, au sein de l'alcool éthylique selon la méthode de Dykstra et coll. (⁷⁵), conduit au pentène-1 yne-4 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ ($E = 42^\circ - 45^\circ$), souillé de traces d'isomère allénique, avec un rendement de 50 p. 100. Ses constantes physiques sont en bon accord avec celles données par différents auteurs (²²) (⁷⁶) et celles trouvées dans une autre partie de notre travail (⁷⁷). Le rendement peut être amélioré en opérant non pas dans l'alcool éthylique, mais dans l'alcool butylique normal (²²). Les rendements sont du même ordre en opérant avec du magnésium, dans le tétrahydrofurane.

5^o Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur les nitriles. — Nous avons repris cette étude et envisagé l'action du benzonitrile et du cyanure de benzyle sur ces organoaluminiques. Nous avons effectué la condensation à différentes températures mais, même dans les expériences réalisées à -20° C , une coloration rouge brun apparaît dès le début de l'addition et le contenu du ballon devient peu à peu pâteux. Après hydrolyse, extraction à l'éther puis distillation du solvant, nous obtenons quelques centimètres cubes de nitrile inaltéré et des produits résinifiés.

Notre conclusion est identique à celle énoncée par Gaudemar (²) : les organoaluminiques non saturés n'agissent pas sur les nitriles, il n'y a d'autre alternative que l'absence de réaction ou la résinification.

(⁷⁴) M. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 984.

(⁷⁵) H. B. DYKSTRA, J. F. LEWIS et C. E. BOORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3396.

(⁷⁶) R. PAUL et TCHELITSCHEFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 415.

(⁷⁷) M. GROIZELEAU-MIGINIAC, *C. R.*, 1958, **247**, 2156.

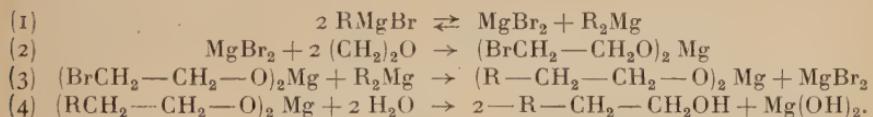
6^o Action du bromure de propargyl-aluminium et du bromure d'allyl-aluminium sur l'oxyde d'éthylène. — Nous avons conduit nos essais selon le mode opératoire habituellement utilisé pour l'action d'un magnésien sur cet époxyde⁽⁷⁸⁾; nous n'avons pas obtenu l'alcool γ -éthylénique (ou γ -acétylénique) attendu, même en prolongeant la durée de réaction et en chauffant à reflux, pendant 15 heures dans un solvant à point d'ébullition plus élevé que celui de l'éther (benzène, cyclohexane, téraline). Nous avons isolé uniquement un produit qui s'identifie aisément à la monobromhydrine du glycol ordinaire $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{Br}$.

$$E_{15 \text{ mm}} = 51^\circ \text{ C. } E = 149^\circ \text{ C; } n_D^{20} = 1,4831.$$

Rendement : 32 à 50 p. 100.

Ces faits expérimentaux peuvent être interprétés de la façon suivante :

Pour représenter l'action d'un magnésien sur l'oxyde d'éthylène, la suite de réactions écrite ci-dessous est généralement admise⁽⁷⁹⁾ (⁸⁰) (⁸¹) :



La réaction (3) demandant un chauffage prolongé, à reflux de l'éther pour se réaliser.

Si nous admettons un processus analogue pour l'action des aluminiques, nous voyons que la réaction (2) peut se faire aisément mais, par contre, la réaction (3) sera plus difficile à réaliser que dans le cas des magnésiens, puisque les aluminiques sont inertes même vis-à-vis des composés à halogène assez mobile, ce qui explique notre échec.

Conclusion. — Cette étude complémentaire des propriétés des organo-aluminiques α -non saturés nous a permis d'étendre le domaine d'application de ces réactifs.

Nous avons montré qu'ils agissent sur l'antraquinone, sur l'orthoformiate d'éthyle, sur certains composés à hydrogène mobile, comme l'aniline, sur certains composés à halogène mobile comme le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane. Ces réactions donnent parfois des rendements supérieurs à ceux obtenus dans les réactions magnésiennes.

⁽⁷⁸⁾ *Synthèses Organiques*, 1, 110.

⁽⁷⁹⁾ HUSTON et AGGETT, *J. Org. Chem.*, 1941, 6, 123-133.

⁽⁸⁰⁾ COTTLER et HOLLIDAY, *J. Org. Chem.*, 1947, 12, 510.

⁽⁸¹⁾ M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954.

Nous avons confirmé leur inertie vis-à-vis des nitriles et montré qu'ils ne donnent pas l'alcool attendu avec l'oxyde d'éthylène.

Ces résultats viennent renforcer les deux principales constatations faites au sujet des aluminiques : à savoir qu'ils sont peu actifs vis-à-vis des dérivés halogénés, mais, par contre, très réactifs vis-à-vis des composés carbonylés et plus généralement vis-à-vis des composés oxygénés, sauf les époxydes.

CHAPITRE IV

Influence du solvant dans la préparation et les réactions des organométalliques particulièrement dans le cas des dérivés α -acétyléniques et α -éthyléniques.

L'intervention prépondérante, de la « basicité » du solvant, ressort des quelques résultats relevés dans la littérature sur ce sujet, et c'est en fonction de ce facteur que nous avons conduit cette étude.

« Basicité » des solvants. — La basicité d'un solvant peut être définie comme son aptitude à donner des produits de coordination. Mais on ne peut attribuer une valeur quantitative à cette aptitude car elle varie selon le composé antagoniste (proton, BF_3 , organométallique...), ce qui a pour conséquence de classer les solvants dans un ordre variable⁽⁸²⁾.

Dans ces conditions, nous avons fait appel à des considérations théoriques et expérimentales pour établir une classification des solvants par basicité croissante vis-à-vis d'un réactif donné, ici l'organométallique.

Considérations théoriques. — Le furane est certainement beaucoup moins basique que l'éther-oxyde d'éthyle : en effet, les doublets libres de l'oxygène entrant en résonance avec les électrons des doubles liaisons du cycle furannique, le furane cède difficilement un doublet pour former des complexes de coordination.

Par contre, le tétrahydrofurane et le tétrahydropyranne cèdent facilement un doublet et ces composés sont plus basiques que l'éther-oxyde d'éthyle car, bien que l'effet inductif dû aux groupements méthylène ou méthyle soit pratiquement le même pour ces trois

(82) *Chemical Reviews*, 1959, 1105.

éther-oxydes, il y a cependant moindre encombrement stérique dans le tétrahydrofurane et le tétrahydropyranne que dans l'éther. En effet, il est admis que la position préférentielle de la molécule $(C_2H_5)_2O$ est telle que les méthyles terminaux sont tournés vers les doublets libres de l'oxygène⁽⁸³⁾.

Le tétrahydropyranne doit posséder une « basicité » comparable à celle du tétrahydrofurane.

Enfin, le γ -dihydropyranne doit être moins basique que le tétrahydrofurane ou le tétrahydropyranne, les électrons des doublets de l'oxygène étant retenus, par résonance, avec ceux de la double liaison.

Considérations expérimentales. — Pour classer nos solvants du point de vue de la « basicité », nous avons fait appel au fait qu'un solvant est déplacé de ses produits de coordination par un solvant plus basique que lui, encore que ce phénomène ne soit pas aussi simple qu'il pourrait paraître à première vue. D'autres facteurs peuvent, en effet, intervenir, entre autres l'insolubilité du nouveau complexe susceptible de se former ; or, l'insolubilité des organométalliques étudiés dans notre travail croît lorsque la basicité du solvant décroît.

Ce déplacement se traduit apparemment par un fort dégagement de chaleur lorsque le solvant plus basique est ajouté goutte à goutte à la préparation magnésienne.

Le tétrahydrofurane déplace quantitativement l'éther-oxyde d'éthyle de l'éthérate formé avec RMgX ou de l'éthérate formé avec BF_3 ⁽⁸⁴⁾. De même, le tétrahydropyranne déplace l'éther de l'éthérate formé avec RMgX.

Le γ -dihydropyranne déplace également l'éther, mais cette substitution est lente et peu exothermique.

Enfin, l'éther-oxyde d'éthyle déplace le furane.

Conclusion. — D'après ce que nous venons de voir, la « basicité » va en augmentant lorsqu'on parcourt la série :

furanne,	}
éther-oxyde d'éthyle,	
γ -dihydropyranne,	
tétrahydrofurane,	
tétrahydropyranne.	

mais nous verrons plus loin, d'après nos résultats expérimentaux, que le γ -dihydropyranne se comporte en fait comme un solvant moins basique que l'éther.

⁽⁸³⁾ H. C. BROWN et M. D. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1332.

⁽⁸⁴⁾ H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 739.

I. — Formation et réactions des organométalliques dans le tétrahydrofurane.

A. Organoaluminiques. — Nous avons vu au chapitre précédent que seuls les bromures α -éthyléniques et α -acétyléniques attaquaient l'aluminium au sein du tétrahydrofurane et donnaient d'excellents rendements en dérivé métallique, sans trace de carbures de duplication. D'ailleurs, l'aluminium ne donne pratiquement jamais de réaction de Würtz, sauf dans le cas de l'iodure d'allyle au sein de l'éther anhydre (⁸⁵) et d'un bromure bi-éthylénique, le bromo- α penta-diène-2,4 : $\text{CH}_2 = \text{CH} — \text{CH} = \text{CH} — \text{CH}_2\text{Br}$ également dans l'éther anhydre (⁸⁶). Nous avons vu aussi que les réactifs ainsi préparés étaient peu actifs vis-à-vis des dérivés halogénés et au contraire très actifs vis-à-vis des dérivés carbonylés.

B. Organomagnésiens. — Les magnésiens vinyliques (⁴), phényliques (⁴) et saturés peuvent être préparés avec d'excellents rendements dans le tétrahydrofurane, mais les bromures α -acétyléniques donnent uniquement la réaction de duplication (²). Il en est de même pour les halogénures benzyliques et les halogénures allyliques (excepté le chlorure d'allyle qui peut donner un magnésien en prenant des précautions : grande dilution et grand excès de magnésium (⁸⁷)) ; ces halogénures donnent d'ailleurs la réaction de duplication dans l'éther, en opérant dans les conditions ordinaires de préparation d'un magnésien (⁸⁸) (⁸⁹) (⁹⁰).

Réaction de duplication ou réaction de Würtz. — On distingue en général deux sortes de réactions de Würtz, la réaction de Würtz proprement dite :



appelée aussi réaction « concurrente » puisqu'elle concurrence effectivement la formation du dérivé métallique : $\text{RX} + \text{Me} \rightarrow \text{RMeX}$, et la réaction de Würtz « consécutive » ou ultérieure :



Mécanisme (⁹¹). — Des mécanismes radicalaires ont été proposés pour expliquer la réaction de Würtz (⁸¹) ; ceci ne paraît pas indis-

(⁸⁵) N. DOMANIZKI, *Centralblatt*, 1915, 982.

(⁸⁶) Ph. MIGINIAC, Communication personnelle.

(⁸⁷) H. GILMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5927.

(⁸⁸) Ch. PRÉVOST et G. RICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1368.

(⁸⁹) T. REICHSTEIN et R. OPPENAUER, *Helv. Chim. Acta*, 1933, **19**, 1377.

(⁹⁰) A. TURK et H. CHANAN, *Organic Syntheses*, 1947, **27**, 7.

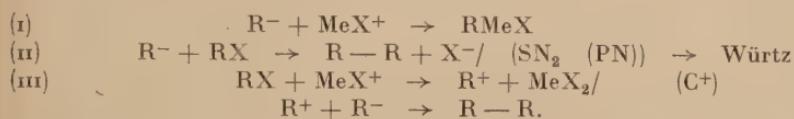
(⁹¹) Ch. PRÉVOST et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 679.

pensable et des mécanismes hétérolytiques simples conduisent à une explication d'ensemble très satisfaisante.

Admettons que l'organométallique se forme par l'intermédiaire d'un carbanion prenant naissance en même temps que la particule MeX^+ et que ce carbanion ait une durée de vie suffisante. Le milieu réactionnel renferme quatre particules actives : l'ion R^- , l'ion MeX^+ , l'halogénure RX et le dérivé RMeX.

1^o Envisageons d'abord la formation de l'organométallique et non ses réactions ; nous négligeons donc provisoirement RMeX.

Les trois autres particules sont susceptibles de réagir entre elles, deux à deux, selon trois processus :



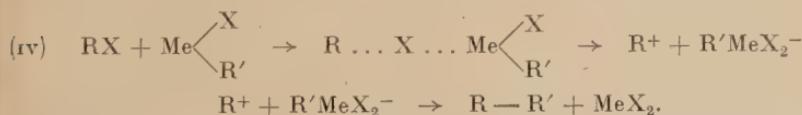
La vitesse de (i) serait très supérieure à celle de (ii) et de (iii) si les concentrations $[\text{R}^-]$, $[\text{MeX}^+]$ et $[\text{RX}]$ étaient comparables, mais $[\text{RX}]$ étant incomparablement supérieure à $[\text{R}^-]$ et à $[\text{MeX}^+]$, la concurrence de (ii) et (iii) n'est pas exclue. Il existe donc deux processus bien différents pour la réaction de Würtz « concurrente » qui, d'ailleurs, expliquent cette réaction dans des cas aussi opposés que ceux du bromure de phényle et d'un iodure tertiaire.

Appliquée au cas de divers dérivés halogénés, cette théorie rend assez bien compte des rendements obtenus dans la transformation de ces composés en organomagnésiens.

2^o Il s'agit maintenant d'examiner l'évolution éventuelle de l'organométallique formé, en présence d'un excès d'halogénure génératrice. Cette action peut se traduire, entre autres réactions, par une soudure qui est une réaction de Würtz « consécutive », cas particulier de l'action plus générale d'un dérivé halogéné RX sur R'MeX.

Lorsqu'on peut envisager une ionisation franche de l'organométallique : $\text{R}'\text{MeX} \rightarrow \text{R}'^- + \text{MeX}^+$, la soudure se fait selon (ii) et (iii).

Lorsque cette ionisation n'est pas possible, le processus (iii) peut faire place à une réaction voisine (réaction par dipôles) :



REMARQUE. — Nous avons omis volontairement la possibilité de réaction de dismutation, cette dernière n'ayant jamais été observée dans nos expériences.

1^{er} CAS : Réaction de Würtz consécutive dans le tétrahydrofurane. — Le fait que le bromure de propargyle donne, en présence de

magnésium, une réaction de Würtz prépondérante dans le tétrahydrofurane, alors qu'il se forme uniquement le magnésium dans l'éther, constitue l'exemple le plus net que le tétrahydrofurane favorise la réaction de duplication des halogénures de ce type, par le magnésium. Cette duplication consiste en une réaction de Würtz « concurrente », éventuellement accompagnée d'une réaction de Würtz « consécutive » s'il y a formation d'une petite quantité de magnésien, laquelle réagit aussitôt avec l'excès d'halogénure générateur.

Ce fait expérimental nous a incité à rechercher si le tétrahydrofurane favoriserait la réaction de Würtz « consécutive », seule.

L'étude systématique de cette question demanderait un très grand nombre d'expériences, aussi avons-nous cherché à montrer, sur quelques exemples, qu'il était possible de réaliser dans le tétrahydrofurane, des réactions de Würtz consécutives qui ne se font pas du tout ou qui se font mal dans l'éther. Faisons auparavant une brève mise au point de cette question. Le bromure d'allyle⁽⁹²⁾ (⁹³) (⁹⁴) et le bromure de propargyle⁽²⁾ (⁹⁵) agissent dans l'éther sur les organomagnésiens saturés, α -éthyléniques et phényliques, mais il n'est pas possible de connaître leur comportement vis-à-vis des magnésiens vinyliques dans l'éther puisque ces derniers ne peuvent s'obtenir qu'au sein du tétrahydrofurane. Dans l'éther, et en absence de catalyseurs métalliques (chlorure cuivreux, cyanure cuivreux...), le bromure de propargyle est sans action sur le bromure de propargylmagnésium⁽²⁾ et dans ces conditions le bromure d'allyle est, lui aussi, pratiquement sans action⁽⁹⁶⁾. Toujours en l'absence de catalyseurs, et dans l'éther le bromure de propargyle⁽⁹⁷⁾ (⁹⁸) et le bromure d'allyle⁽⁹⁹⁾ sont sans action sur les magnésiens acétyléniques, même après un long temps de chauffage, mais la réaction s'effectue avec de bons rendements en présence de catalyseurs⁽⁹⁸⁾ (⁹⁹).

Nous avons donc étudié, en utilisant le tétrahydrofurane comme solvant réactionnel :

1° l'action du bromure de propargyle sur le bromure de vinylmagnésium (le bromure d'allyle agit avec de bons rendements sur ce magnésien⁽¹⁰⁰⁾) ;

2° l'action du bromure de propargyle sur le bromure d'allényle-

(⁹²) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 988.

(⁹³) Ch. PRÉVOST et J. DAUJAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 588.

(⁹⁴) M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **29**, 1157.

(⁹⁵) K. N. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1798.

(⁹⁶) L. CROMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4338.

(⁹⁷) V. GRIGNARD et TCHAO, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 721.

(⁹⁸) W. J. GENSLER et G. R. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4601.

(⁹⁹) J. P. DANEHY, D. B. KILLIAN et J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 611.

(¹⁰⁰) H. NORMANT, *C. R.*, 1954, **239**, 1811.

magnésium (le magnésien correspondant au bromure de propargyle possède une structure allénique⁽⁹¹⁾) ;

3° l'action du bromure d'allyle sur le bromure d'allénylmagnésium et sur le bromure d'éthylallénylmagnésium⁽⁹¹⁾ ;

4° l'action du bromure d'allyle et du bromure de propargyle sur le magnésien du phénylacétylène ;

5° l'action du bromure de propargyle et du bromo-3 pentyne-1 sur le bromure d'allyl-magnésium.

Mode opératoire. — L'organomagnésien est préparé dans l'éther (sauf évidemment pour le bromure de vinylmagnésium). Le ballon est refroidi par un bain glace-sel et le tétrahydrofurane est versé goutte à goutte ; on constate un fort échauffement. Il est possible ensuite de distiller l'éther ou bien d'opérer en milieu éther-tétrahydrofurane ; en effet, la présence de l'éther ne gêne pas la réaction et il suffit d'une faible quantité de tétrahydrofurane (50-100 cm³) pour que la réaction se fasse.

L'halogénure est alors versé goutte à goutte, à température ordinaire, sauf dans le cas des halogénures α -acétyléniques. Avec ces derniers, il faut opérer entre 0° et 10° C, avec un grand excès de magnésien afin que la réaction normale ne soit pas gênée par la réaction de l'hydrogène de la fonction acétylénique. Souvent, le bromure de magnésium précipite brusquement et il est nécessaire alors de refroidir énergiquement pour éviter une brutale élévation de température, il est donc préférable d'amorcer cette précipitation en ajoutant, peu après le début de l'addition, quelques cristaux de bromure de magnésium.

L'addition terminée, on agite pendant 2 ou 3 heures, puis on hydrolyse. La couche organique est séparée et après les traitements habituels, suivis d'un entraînement à la vapeur d'eau, le carbure ou le mélange de carbures est distillé. Si les produits obtenus renferment des traces d'halogénures, il faut les traiter par une solution diluée d'ammoniaque.

Séparation du mélange de carbures alléniques et acétyléniques. — Nous obtenons, en effet, quand intervient le bromure de propargyle (ou homologues) ou le bromure d'allénylmagnésium (ou homologues), un mélange de carbures allénique et acétylénique, ce qui est dû, dans le premier cas, à une transposition propargylique partielle dont la possibilité dans les substitutions nucléophiles a été démontrée par les travaux de Gaudemar⁽²⁾ et, dans le second cas, à une transposition rétropropargylique partielle, mise également en évidence dans certains cas de substitution électrophile⁽²⁾ (⁴⁸). Lorsque nous avons observé une transposition (propargylique ou rétropropargylique),

nous avons séparé le composé acétylénique et le composé allénique, soit au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal, soit au moyen du nitrate d'argent en solution alcoolique.

Séparation au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal et régénération du carbure acétylénique à partir du précipité (¹⁰¹). — Cette technique est connue depuis longtemps, mais le mode opératoire est toujours décrit très brièvement, c'est pourquoi nous pensons qu'il peut être utile de le détailler ici.

Dans un ballon de 2 litres à trois tubulures, 60 g de chlorure cuivreux technique sont recouverts de 200 cm³ d'eau distillée. Après addition de 5 cm³ d'acide formique (la coloration devient bleue), puis chauffage à l'ébullition durant quelques minutes, la couche supérieure est éliminée et le précipité lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que la couche aqueuse demeure incolore. Le ballon est muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome.

3 ou 4 g de sulfate d'hydrazine sont ajoutés et l'ammoniaque (solution à 22° B) est versée assez rapidement jusqu'à dissolution complète du précipité (environ 300 cm³). La solution est alors limpide et faiblement colorée en jaune ; 300 cm³ d'alcool à 95° lui sont ajoutés.

Une solution dans l'alcool du mélange de carbures à séparer renfermant approximativement 1/6 mol.g d'acétylénique vrai (pourcentage déterminé par dosage) est versé goutte à goutte dans le réactif préparé ci-dessus. Il se forme un précipité abondant, de coloration jaune vif, constitué par l'acétylure cuivreux. Le précipité est essoré, puis lavé plusieurs fois à l'alcool et à l'eau distillée.

Ne pas dessécher complètement, car risque d'explosion. Ce précipité, placé dans un ballon de 1 litre, est recouvert d'eau distillée et les impuretés qui peuvent y subsister sont entraînées à la vapeur d'eau.

Après refroidissement, une solution de cyanure de sodium (50 g) dans l'eau distillée est versée dans le ballon et le carbure acétylénique vrai ainsi régénéré est entraîné à la vapeur d'eau.

Le carbure est extrait à l'éther, séché sur chlorure de calcium et distillé.

Cette séparation est pratiquement quantitative.

La distillation des eaux-mères restantes fournit, en tête, l'azéotrope carbure allénique-alcool. Cette fraction est traitée par une grande quantité d'eau, et il faut ajouter un peu d'éther pour faciliter la décantation. Cette couche éthérée, après lavage abondant à l'eau pour enlever l'alcool résiduel, est séchée, puis distillée.

(¹⁰¹) Ch. MOUREU, Ch. DUFFRAISSE et J. R. JOHNSON, *Ann. Chim.*, 1927, 7, 34.

Séparation des carbures acétylénique et allénique au moyen du nitrate d'argent en solution alcoolique. — Cette méthode est employée lorsque le pourcentage d'acétylénique dans le mélange est peu élevé (20 à 30 p. 100) ; en effet, la solubilité du nitrate d'argent dans l'alcool absolu étant faible, il serait nécessaire, pour un fort pourcentage d'acétylénique, d'opérer sur plusieurs litres de solution.

La proportion d'acétylénique vrai ayant été déterminée par dosage, le mélange est alors traité par un léger excès de nitrate d'argent alcoolique. Deux molécules de nitrate d'argent sont nécessaires pour éliminer une molécule d'acétylénique, le dérivé argentique pouvant correspondre à la formule $R - C \equiv C - Ag$, NO_3Ag . Il convient d'employer de l'alcool absolu, ou à la rigueur de l'alcool à 95°, et d'agiter vigoureusement pour éviter la formation d'un précipité gommeux. Après filtration, la solution alcoolique est traitée par un grand excès d'eau, ou distillée pour obtenir en tête l'azéotrope carbure allénique-alcool. L'extraction et la purification finale s'effectuent comme dans la méthode précédente. Remarquons aussi qu'il est possible de régénérer l'acétylénique à partir du précipité argentique.

Résultats expérimentaux.

1^o Action du bromure de propargyle sur le bromure de vinylmagnésium (3^o). — Cette réaction nous a posé certains problèmes ; d'une part, les produits obtenus contiennent toujours du bromure de propargyle bien que nous ayons utilisé un grand excès de magnésien vinylique (deux à trois molécules pour une molécule de bromure), et d'autre part, la séparation du mélange de carbures et du tétrahydrofurane est délicate, le meilleur moyen étant d'ajouter du dichloréthane ou du xylène, et de laver abondamment à l'eau pour éliminer le tétrahydrofurane.

Nous avons obtenu avec un rendement global de 40 p. 100 un mélange d'allylacétylène et de vinylallène ; le dosage d'acétylénique vrai révèle 36 à 40 p. 100 du premier carbure.

Nous avons séparé ces deux carbures.

Pentatriène-1,3,4 : $CH_2 = CH - CH = C = CH_2$ (isolé par l'une et l'autre des deux méthodes) :

$$E = 49^\circ; n_D^{19} = 1,4719; d_4^{19} = 0,717. RM_{th} = 23,89. RM_{exp} = 25,75.$$

Spectre infra-rouge : 1 930 cm^{-1} , 1 700 cm^{-1} , 845 cm^{-1} ($-CH = C = CH_2$) ; 1 620 cm^{-1} , 985 cm^{-1} , 900 cm^{-1} ($-CH = CH_2$).

Pentène-1 yne-4 : $\text{CH}_2 = \text{CH} — \text{CH}_2 — \text{C} \equiv \text{CH}$ (isolé par la méthode au chlorure cuivreux ammoniacal) :

$$E = 42^{\circ}-43^{\circ}; n_D^{20} = 1,4194; d_4^{19} = 0,732. \text{ RM}_{\text{th}} = 22,76. \text{ RM}_{\text{exp}} = 22,80.$$

Spectre infra-rouge : 1640 cm^{-1} , 995 cm^{-1} ($—\text{CH} = \text{CH}_2$) ; 3250 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} ($—\text{C} \equiv \text{CH}$).

Leurs constantes physiques sont en bon accord avec celles données par la littérature⁽⁷²⁾ (¹⁰²).

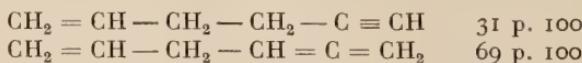
2° Action du bromure de propargyle sur le bromure d'allényl-magnésium (magnésien correspondant au bromure de propargyle).

— En ajoutant à deux molécules de bromure d'allénylmagnésium préparé dans l'éther⁽⁶⁾, du tétrahydrofurane, puis une molécule de bromure de propargyle, on obtient avec des rendements atteignant 60 p. 100 un mélange de carbures acétyléniques et alléniques, semblable au point de vue spectre infra-rouge au mélange obtenu par action directe du magnésium sur le bromure de propargyle, au sein du tétrahydrofurane et dont l'étude détaillée sera faite plus loin.

$$E = 87^{\circ}-91^{\circ}; n_D^{20} = 1,4458; d_4^{19} = 0,825.$$

Spectre infra-rouge : 1945 cm^{-1} , 850 cm^{-1} ($—\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$) ; 3250 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} ($—\text{C} \equiv \text{CH}$).

3° Action du bromure d'allyle sur le bromure d'allényl-magnésium et sur le bromure d'éthylallényl-magnésium (magnésien correspondant au bromo-3 pentyne-1). — Nous avons nous-même constaté que le bromure d'allyle n'agit pas sur le bromure de propargylmagnésium dans l'éther, même après un chauffage à reflux de quelques heures. Mais en présence de tétrahydrofurane, la réaction a lieu et nous avons obtenu, avec un rendement de 75 p. 100, le mélange de carbures ($E = 70^{\circ}-75^{\circ} \text{ C}$) :



que nous avons séparé par action du chlorure cuivreux ammoniacal.

Hexène-1 yne-5⁽¹⁰³⁾ :

$$E = 70^{\circ} \text{ C}; n_D^{20} = 1,4318; d_4^{20} = 0,756. \text{ RM}_{\text{th}} = 27,38. \text{ RM}_{\text{exp}} = 27,43.$$

⁽¹⁰²⁾ M. BERTRAND, *C. R.*, 1958, **247**, 824.

⁽¹⁰³⁾ P. TAUSZ, *Centralblatt*, 1919, 125.

Spectre infra-rouge : 2 120 cm^{-1} , 3 260 cm^{-1} ($-\text{C} \equiv \text{CH}$) ; 1 642 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 912 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{CH}_2$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 89,93 ; H, 10,06. — Calc. : C, 90,0 ; H, 10,0.

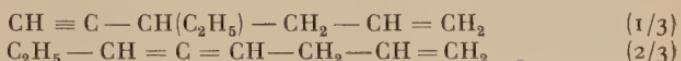
Hexatriène-1,2,5 :

$E = 75^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,4476$; $d_4^{20} = 0,746$. RM_{th} = 28,50. RM_{exp} = 28,70.

Spectre infra-rouge : 1 950 cm^{-1} , 1 695 cm^{-1} , 845 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$) ; 1 642 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 910 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{CH}_2$).

Avec le bromure d'éthyllallénylmagnésium, le bromure d'allyle donne avec un rendement de 65 p. 100 le mélange de carbures :

(E = 112⁰-120⁰ C) :



Nous avons effectué leur séparation au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal.

Éthyl-3 hexène-5 yne-1 :

$E = 100^\circ-111^\circ \text{C}$; $n_D^{15} = 1,4289$; $d_4^{15} = 0,763$. RM_{th} = 36,61. RM_{exp} = 36,60.

Spectre infra-rouge : 3 260 cm^{-1} , 2 120 cm^{-1} ($-\text{C} \equiv \text{CH}$) ; 1 645 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 915 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{CH}_2$).

Octratriène-1,4,5 :

$E = 119^\circ-120^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,4542$; $d_4^{20} = 0,767$. RM_{th} = 37,74. RM_{exp} = 38,14.

Spectre infra-rouge : 1 960 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{C} = \text{CH} -$) ; 1 645 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 915 cm^{-1} ($-\text{CH} = \text{CH}_2$).

REMARQUE. — Il est normal d'obtenir un pourcentage élevé de carbure allénique, que l'action sur l'ion mésomère ($\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH} \rightleftharpoons \text{CH}_2$)⁺ se fasse par l'intermédiaire de la particule $\text{CH}^{\delta_1-} \rightleftharpoons \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}^{\delta'_1-} - \text{MgX}_2$ ou par celui du carbanion $\text{CH}_2^{\delta-} \rightleftharpoons \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}^{\delta'-}$; en effet, dans le carbanion δ' est supérieur à δ (⁹¹), et la répartition des charges est comparable sur la particule $\text{CH}_2^{\delta_1-} \rightleftharpoons \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}^{\delta'_1-} - \text{MgX}_2$. Il en est de même dans le cas du bromure d'éthyllallényl-magnésium.

4^o Action du bromure d'allyle et du bromure de propargyle sur le magnésien du phénylacétylène. — L'action du bromure de

propargyle sur ce magnésien, en présence du tétrahydrofurane, nous a permis de préparer, après un chauffage à reflux de 3 heures, du phényl-1 pentadiyne-1,4, avec un rendement de 22 p. 100 : $C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - C \equiv CH$.

$E_{13\ mm} = 110^\circ\ C$; $n_D^{20} = 1,5746$; $d_4^{20} = 0,979$. RM_{th} = 45,27.
RM_{exp} = 47,23.

Spectre infra-rouge : 2 250 cm^{-1} ($-C \equiv C-$); 3 260 cm^{-1} , 2 120 cm^{-1} ($-C \equiv CH$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 94,43; H, 5,78. — Calc. : C, 94,30; H, 5,70.

L'action de la potasse alcoolique l'isomérise en phényl-1 pentadiyne-1,3 : $C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$, dont les constantes sont en très bon accord avec celles données par Ch. Prévost (104).

Avec le bromure d'allyle, dans les mêmes conditions opératoires que celle de l'expérience précédente, nous avons obtenu le phényl-1 pentène-4 yne-1 avec un rendement de 17 p. 100 ; ce rendement peut atteindre 60 p. 100 en prolongeant le temps de chauffage (10-12 heures) : $C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH = CH_2$.

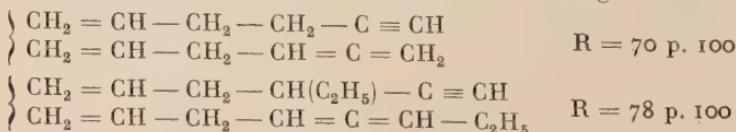
$E_{12\ mm} = 97^\circ\ C$; $n_D^{18} = 1,5616$; $d_4^{18} = 0,947$. RM_{th} = 46,87.
RM_{exp} = 48,61.

Spectre infra-rouge : 2 250 cm^{-1} ($-C \equiv C-$); 1 642 cm^{-1} , 985 cm^{-1} , 910 cm^{-1} ($-CH = CH_2$); 1 600 cm^{-1} , 1 575 cm^{-1} ($-C_6H_5$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 92,85; H, 7,24. — Calc. : C, 92,96; H, 7,04.

Ces constantes sont en bon accord avec celles du phényl-1 pentène-4, yne-1 obtenu en catalysant la réaction par le chlorure cuivreux (105).

5° Action du bromure de propargyle et du bromo-3 pentyne-1 sur le bromure d'allyl-magnésium. — Nous avons vérifié que ces réactions peuvent se faire dans l'éther, mais nous avons constaté, en menant parallèlement deux expériences, donc en opérant dans des conditions réactionnelles aussi semblables que possible, que l'action est plus rapide en ajoutant du tétrahydrofurane. Le bromure d'allyl-magnésium a été préparé dans l'éther en observant les précautions d'usage (3) ; nous avons obtenu les mélanges de carbures :



(104) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 1928, **10**, 374.

(105) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1447.

Dans les deux cas, ces mélanges ne renferment qu'une faible quantité de produit allénique (10-15 p. 100) alors que dans les expériences inverses vues précédemment, le pourcentage d'allénique était d'environ 70 p. 100.

Ce faible pourcentage en carbure allénique est en accord avec l'intervention prépondérante, dans ces réactions, des carbocations propargylique et éthylpropargylique : en effet, dans le carbocation $\text{CH}_2^{\delta_1+} \cdots \text{C} \equiv \text{CH}^{\delta_2+}$, δ_1 est très supérieur à δ_2 puisque les réactions par ion carbénium se font sans transposition propargylique (⁹¹). La répartition des charges est analogue à celle-ci pour le carbocation $\text{C}_2\text{H}_5 \cdots \text{CH}^{\delta_1+} \cdots \text{C} \equiv \text{CH}^{\delta_2+}$.

Mais l'obtention presque exclusive de carbures alléniques lors de l'action des halogénures propargyliques sur un magnésien saturé (²) et l'influence certaine de la nature de l'halogène dans une réaction voisine : halogénure allylique sur un magnésien saturé (¹⁰⁶) montrent qu'une explication aussi simple ne saurait convenir dans tous les cas.

Conclusion. — De ces expériences, nous pouvons conclure que le tétrahydrofurane favorise l'action des bromures α -acétyléniques et α -éthyléniques sur le bromure d'allényl-magnésium et le bromure d'allyl-magnésium. Nous avons aussi montré que les magnésiens acétyléniques, qui sont les magnésiens les moins réactifs, pouvaient être attaqués par ces bromures, au sein du tétrahydrofurane, sans utiliser de catalyseurs, le bromure d'allyle réagissant toutefois plus lentement que le bromure de propargyle.

Le tétrahydrofurane accélère donc les réactions qui se font dans l'éther et en provoque d'autres, non réalisables dans l'éther.

Rôle du tétrahydrofurane (⁹¹). — L'effet obtenu en substituant le tétrahydrofurane à l'éther ne peut être attribué qu'à la plus grande « basicité » du tétrahydrofurane : en effet, on ne peut pas invoquer la constante diélectrique du milieu ni la solvatation un peu différente de X dans RX, car nous avons constaté qu'il en fallait peu dans beaucoup d'éther pour « catalyser » la réaction de soudure.

C'est donc très probablement en solvantant plus énergiquement le métal que le tétrahydrofurane resserre la couche électronique externe de ce dernier, augmentant ainsi le pouvoir électrophile de la particule métallique.

(¹⁰⁶) M. ANDRAG, C. R., 1961, 252, 756

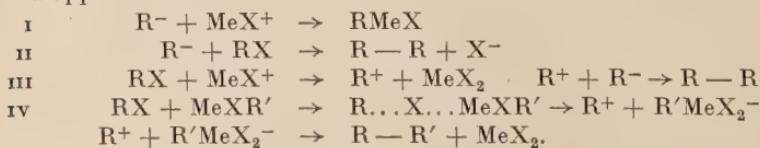
Réaction de Würtz concurrente et consécutive ; duplication des bromures α -acétyléniques par le magnésium au sein du tétrahydrofuranne. — Nos résultats expérimentaux montrent que la réaction (iv) est « catalysée », la réaction (iii), qui est une réaction très voisine, doit l'être aussi. Par contre, la réaction (ii), dans laquelle la particule métallique n'intervient pas, doit être pratiquement la même dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, ou dans tout autre solvant lorsque le magnésien susceptible de se former est soluble dans ce solvant ; en effet, lorsque le magnésien est très peu soluble ou insoluble dans le solvant, la réaction (ii) sera pratiquement supprimée au profit de la réaction (i). La duplication du bromure de cinnamyle apporte une confirmation à certaines de nos déductions⁽⁹¹⁾.

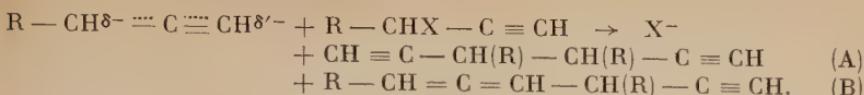
Dans l'éther, les seuls carbures décelables sont les deux « dicinnamyles » $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - C_6H_5$ et $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH(C_6H_5) - CH = CH_2$, à l'exclusion du troisième $CH_2 = CH - CH(C_6H_5) - CH(C_6H_5) - CH = CH_2$. La duplication s'est faite à peu près exclusivement selon (ii). C'est une attaque nucléophile $SN_2(PN)$ du bromure de cinnamyle par l'ion mésomère $C_6H_5 - CH^{\delta-} \cdots CH \cdots CH_2^{\delta'-}$ qui peut attaquer le carbone primaire par ses deux pôles, donc donner deux carbures. Dans l'attaque du bromure de cinnamyle par le zinc, au sein du tétrahydrofuranne, on obtient les trois carbures. Or, la réaction (iii) faisant intervenir l'anion et le cation mésomères $C_6H_5 - CH^{\delta-} \cdots CH \cdots CH_2^{\delta'}$ et $C_6H_5 - CH^{\delta_1+} \cdots CH \cdots CH_2^{\delta'_1+}$ doit conduire au mélange des trois carbures. Ce résultat confirme que le tétrahydrofuranne favorise la réaction (iii) ou (iv) et il est probable que la duplication du bromure de cinnamyle dans le tétrahydrofuranne est une réaction intermédiaire entre $SN_2(PN)$ et C^+ .

Ceci nous a incitée à étudier le mécanisme de duplication des bromures α -acétyléniques par le magnésium, dans le tétrahydrofuranne. Rappelons que dans l'éther, la duplication est pratiquement inexisteante, alors qu'elle est exclusive dans le tétrahydrofuranne.

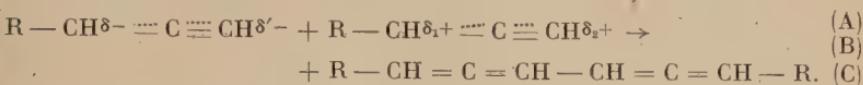
Nos expériences ont été effectuées sur le bromure de propargyle, puis sur le bromo-3 butyne-1. Si cette duplication se fait uniquement par un processus du type (ii), nous devons obtenir les deux carbures isomères :

Rappel :





Par contre, si elle se fait uniquement par un processus type (iii) (ou (iv)), ou bien par un processus intermédiaire entre (ii) et (iii), nous devons obtenir les trois carbures isomères :



Mode opératoire. — Dans un ballon de 500 cm³ équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec, 8 g de magnésium (0,25 at.g + 2 g en excès) sont recouverts de 30 cm³ de tétrahydrofurane, puis 1 g de chlorure mercurique et 1 cm³ d'halogénure pur sont ajoutés. Le contenu du ballon est porté pendant quelques instants à l'ébullition et une réaction assez vive se déclenche. Une solution de 0,5 mol.g d'halogénure dans 250 cm³ de tétrahydrofurane est alors versée goutte à goutte, tout en maintenant la température du milieu réactionnel aux environs de 25° C. Le bromure de magnésium commence à précipiter peu après le début de l'addition. Après un repos d'une nuit, le produit de la réaction est versé dans de l'eau glacée contenant un peu de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther puis lavage à l'eau de la couche éthérée pour éliminer le tétrahydrofurane, la majeure partie de l'éther est distillée et les carbures sont entraînés à la vapeur d'eau.

Résultats expérimentaux. — Cas du bromure de propargyle. — Nous avons obtenu, avec un rendement de 60 p. 100, un mélange de carbures :

$$E = 87^{\circ}\text{-}91^{\circ} \text{ C}; n_D^{20} = 1,4429.$$

Spectre infra-rouge : 3 250 cm⁻¹, 2 120 cm⁻¹ ($\text{—C} \equiv \text{CH}$) ; 1 940 cm⁻¹, 1 700 cm⁻¹, 850 cm⁻¹ ($\text{—CH} = \text{C} = \text{CH}_2$).

Dosage d'acétylénique vrai : 80 p. 100 (en comptant deux fonctions acétylénique vrai par molécule).

L'essai au fil de cuivre montre l'absence de brome dans les produits préparés.

La séparation des constituants du mélange par distillation fractionnée s'étant avérée impossible, par suite de l'instabilité des produits alléniques, nous avons eu recours aux méthodes chimiques de séparation : méthodes utilisant le chlorure cuivreux ammoniacal ou le nitrate d'argent en solution alcoolique.

Le spectre infra-rouge du produit régénéré à partir du précipité cuivreux ne présente aucune raie correspondant à un groupement allénique. Le carbure obtenu s'identifie au bipropargyle (¹⁰⁷) dont cette préparation constitue une nouvelle synthèse :



$E = 88^\circ \text{ C}$; $n_D^{14} = 1,4419$; $n_D^{20} = 1,3870$; $d_4^{14} = 0,805$. $\text{RM}_{\text{th}} = 25,78$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 25,63$.

Spectre infra-rouge : 2250 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} ($— \text{C} \equiv \text{CH}$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 92,31; H, 7,92. — Calc. : C, 92,31; H, 7,69.

Le bipropargyle peut donner un dimagnésien, ce qui nous a permis de préparer, par condensation avec CH_3CHO , vraisemblablement le mélange des diastéréoisomères du décadiyne-3,7 diol-2,9 : $\text{CH}_3 — \text{CHOH} — \text{C} \equiv \text{C} — \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{C} \equiv \text{C} — \text{CHOH} — \text{CH}_3$.
 $F = 78^\circ - 82^\circ \text{ C}$.

Spectre infra-rouge : 3300 cm^{-1} ($— \text{CHOH}$) — ; 2250 cm^{-1} ($— \text{C} \equiv \text{C} —$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,96; H, 8,58. — Calc. : C, 72,20; H, 8,43.

Le spectre infra-rouge de la fraction non acétylénique, obtenue par l'une ou l'autre des deux méthodes, présente les raies caractéristiques de la fonction allénique : 1940 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} et 850 cm^{-1} , avec un abaissement dans les fréquences dû à la conjugaison. Mais nous n'avons pas pu déterminer avec précision les constantes du biallényle, étant donné l'extrême instabilité de ce produit.

D'après ces résultats expérimentaux, il semblerait que se forment les carbures A et C, à l'exclusion du carbure B. Mais nous verrons plus loin qu'il est très plausible de supposer une isomérisation rapide de B en C, sous l'influence des traitements d'extraction ou des traitements chimiques de séparation.

Cas du bromo-3 butyne-1. — Nous avons obtenu, avec un rendement de 50 p. 100, un mélange de carbures jaunissant rapidement à l'air.

$E = 115^\circ - 120^\circ \text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4467$.

Spectre infra-rouge : 3250 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} ($— \text{C} \equiv \text{CH}$); 1965 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 1950 cm^{-1} ?

ce qui peut signifier la présence à la fois de $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} —$ et de $— \text{CH} = \text{C} = \text{CH} — \text{R}$, éventuellement conjugués avec d'autres fonctions.

(¹⁰⁷) R. LESPIEAU, *Ann. Chim.* [8], 27, 152.

(Notons que le spectre infra-rouge des produits de duplication du bromo-3 pentyne-1 ($E = 70^\circ\text{-}75^\circ/15 \text{ mm}$) présente les mêmes caractéristiques). La chromatographie en phase vapeur nous a montré que la fraction $E = 115^\circ\text{-}120^\circ$ contient trois produits, mais l'importance relative de la seconde et de la troisième bande varie énormément en fonction du temps.

Ces constatations, ainsi que le fait, démontré par chromatographie en phase vapeur, que la fraction régénérée à partir du précipité cuivreux renferme deux produits, permettent de supposer, par exemple, que cette expérience fournit uniquement les carbures A et B et que B s'isomérise ultérieurement en un carbure B', de structure : $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} = \text{C} — \text{CH} = \text{C} \rightleftharpoons \text{CH} — \text{C} = \text{CH} — \text{R}$ différent du carbure C

attendu normalement, mais présentant comme lui les caractères d'un composé bi-allénique conjugué. Mais il est tout aussi possible de supposer l'obtention unique de A, s'isomérissant d'abord en A' : $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} = \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} — \text{CH} — \text{C} \equiv \text{CH}$, puis en A'' : $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} = \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} = \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$.

Hydrogénéation du mélange de carbures de duplication du bromo-3 butyne-1. — Les méthodes employées jusque-là ne nous ayant pas permis de prouver la présence des trois carbures prévus A, B, C ou celle de certains d'entre eux, nous avons pensé à identifier ces carbures au moyen des carbures saturés correspondants : en effet, par hydrogénéation complète, les carbures de duplication doivent nous conduire respectivement :

- A, A', A'' au diméthyl-3,4 hexane,
- B, B' au méthyl-3 heptane,
- C à l'octane normal.

Mode opératoire. — Après avoir obtenu les carbures en solution tétrahydrofurannique, nous avons remplacé progressivement le tétrahydrofurane par de l'acétate d'éthyle purifié, l'addition de chaque fraction de ce dernier solvant étant suivie d'un lavage à l'eau.

Nous avons ensuite hydrogéné sous pression, en présence de nickel de Raney et en chauffant à $100^\circ\text{-}120^\circ \text{ C}$.

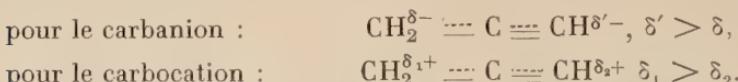
D'autre part, nous avons préparé chacun des trois carbures saturés de référence par hydrolyse du magnésien correspondant.

RÉSULTATS. — La chromatographie en phase vapeur du mélange de carbures saturés obtenus ($E = 117^\circ\text{-}126^\circ \text{ C}$) nous a permis de montrer, sans ambiguïté, qu'il est constitué par les trois carbures saturés

attendus ; le pourcentage de chacun de ces carbures dans le mélange est approximativement de :

- 50 p. 100 pour l'octane normal,
- 40 p. 100 pour le méthyl-3 heptane,
- 10 p. 100 pour le diméthyl-3,4 hexane.

Conclusion. — La duplication des bromures α -acétyléniques $R - CHBr - C \equiv CH$, dans le tétrahydrofurane, donne naissance aux trois carbures prévus. Le mécanisme de cette réaction semble très complexe. Examinons la répartition des charges sur le carbanion et le carbocation éventuellement mis en jeu dans cette réaction : nous avons déjà vu que dans le cas de l'ion propargyle, la répartition des charges est la suivante :



Passons à l'homologue supérieur du bromure de propargyle :

$CH_3 - CH^{\delta-} \cdots C \equiv CH^{\delta'-}$ possède des charges encore plus dissymétriques que celles du carbanion propargyle : $\delta' \gg \delta$, par contre, le carbocation $CH_3 - CH_1^{\delta_1+} \cdots C \equiv CH^{\delta_2+}$ possède des charges moins dissymétriques que le carbocation propargyle, et δ_1 et δ_2 peuvent être supposés voisins.

Placés entre les deux possibilités extrêmes : réaction type (ii) et réaction (C^+), nous voyons que seul un mécanisme avec contribution prépondérante de réaction (C^+) est compatible avec les pourcentages comparables de produit biallénique et de produit monoacétylénique monoallénique obtenus expérimentalement. De même que dans l'éther, la réaction (ii) n'intervient pratiquement pas dans le tétrahydrofurane. Ceci confirme que la réaction (ii) ne subit aucune influence de la part du tétrahydrofurane, par contre ce dernier favorise nettement les réactions (iii) et (iv).

Malgré ces déductions, le mécanisme de la duplication des bromures α -acétyléniques n'est pas complètement élucidé, car un mécanisme (C^+) pur devrait nous donner un pourcentage un peu plus grand de produit mixte que de produit biallénique.

Conclusions générales des expériences dans le tétrahydrofurane. — Le tétrahydrofurane favorise les réactions de Würzt concurrente et consécutive et les faits expérimentaux observés s'expliquent bien en imputant cet effet à sa « basicité » plus grande que celle de l'éther.

Du point de vue pratique, ces expériences constituent des méthodes de préparation commodes pour obtenir des carbures alléniques, acétyléniques et biacétyléniques.

II. — Formation et réactions des organométalliques dans le tétrahydropyranne.

Ce solvant possédant une basicité du même ordre que celle du tétrahydrofurane, nous devons observer des réactions semblables, dans l'attaque du magnésium et de l'aluminium par les bromures α -acétyléniques et α -éthyléniques.

A. Organomagnésiens. — Le bromure de propargyl-magnésium ne se forme pas dans le tétrahydropyranne : le bromure de propargyle fournit uniquement le mélange de carbures de duplication, en tous points analogues à celui obtenu, par la même action, dans le tétrahydrofurane.

B. Organoaluminiques. — Le bromure de propargyle attaque facilement l'aluminium au sein du tétrahydropyranne, jusqu'à disparition pratiquement complète du métal mis en quantité stoechiométrique, et la condensation de l'organométallique formé, avec l'acétone, nous a fourni le méthyl-2 pentyne-4 ol. 2 avec un rendement de 75 p. 100 : $\text{CH} \equiv \text{C} — \text{CH}_2 — \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) — \text{CH}_3$ (%).

$E = 74^{\circ}/115$ mm ; $n_D^{20} = 1,4380$; $d_4^{20} = 0,883$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 29,15$.
 $\text{RM}_{\text{th}} = 29,36$.

Spectre infra-rouge : 3300 cm^{-1} , bande très large ($—\text{OH}$) ; 2120 cm^{-1} ($—\text{C} \equiv \text{CH}$).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,58 ; H, 10,17. — Calc. : C, 73,53, H, 10,20.

La présence éventuelle d'une faible quantité de produit de doublement est très difficile à déceler car le solvant a même point d'ébullition que le bipropargyle, mais puisque la totalité de l'aluminium est consommé et que l'alcool s'obtient avec un très bon rendement, la formation d'une réaction de duplication est fort improbable.

Sans qu'il soit nécessaire d'insister davantage, on voit que le tétrahydropyranne se comporte, dans le domaine de notre étude, comme le tétrahydrofurane.

III. — Formation et réactions des organométalliques dans le γ -dihydropyranne.

A. Organomagnésiens. — Nous venons de voir que le tétrahydrofurane et le tétrahydropyranne favorisaient la réaction de Würtz au détriment de la réaction de Grignard, ce qui empêche de préparer le

bromure de propargyl-magnésium et le bromure d'allyl-magnésium dans ces solvants. Nous avons voulu étudier le comportement d'un solvant théoriquement moins basique qu'eux, le γ -dihydropyranne.

Les premières expériences effectuées sur le bromure d'allyle nous ont montré que l'organomagnésien se forme avec des rendements convenables et qu'il est très peu soluble dans ce solvant. Nous avons alors pensé à comparer étroitement cette réaction magnésienne avec celle obtenue dans l'éther. Cette comparaison a été effectuée en déterminant par dosage la quantité de magnésien formé dans chacun de ces solvants, pour un halogénure donné et dans des conditions expérimentales identiques.

Dosage. — Il s'effectue selon la méthode décrite par Gilman (108). 0,12 at.g de magnésium sont attaqués par 0,1 mol.g d'halogénure, dans une quantité donnée de solvant. L'attaque terminée, un peu de solvant est ajouté pour solubiliser le précipité et le magnésium restant est soigneusement éliminé. Le produit réactionnel est versé dans de l'eau glacée ; après addition de la quantité théorique d'acide chlorhydrique de titre connu, on dose en retour, en présence de phénolphthaleine, par de la soude, de titre connu.



Dans l'éther (200 cm³ pour 0,1 mol.g), T = 5° C... R = 70 p. 100
Dans le γ -dihydropyranne (mêmes conditions)..... R = 84 »



Dans l'éther (200 cm³ pour 0,1 mol.g), T = 20° C. R = 52 »
Dans le γ -dihydropyranne (mêmes conditions)..... R = 70 »
Dans l'éther (100 cm³ pour 0,1 mol.g), T = 20° C. R = 29 »
Dans le γ -dihydropyranne (mêmes conditions)..... R = 62 »

D'autre part, dans chaque cas, la pesée du magnésium restant nous a donné un résultat très proche du rendement trouvé par dosage.

De ces résultats nous pouvons conclure tout d'abord que, dans des conditions expérimentales aussi semblables que possible, les rendements en bromure d'allyl-magnésium ou en chlorure de tertiobutylmagnésium sont meilleurs dans le γ -dihydropyranne que dans l'éther. De plus, il est à remarquer que, lorsque l'opération est conduite en solution deux fois plus concentrée, le rendement du magnésien dans le γ -dihydropyranne est peu affecté, alors que celui du magnésien dans l'éther est fortement abaissé ; ceci s'explique aisément : en effet, l'organomagnésien étant très peu soluble dans le γ -dihydropyranne,

(108) H. GILMAN et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1576.

l'influence de la dilution est faible, il n'en est pas de même dans l'éther, car le magnésien est assez soluble dans ce solvant.

Réaction de Würtz consécutive. — Nous venons de voir que la réaction de Würtz concorrente est peu importante lors de l'attaque du magnésium par le bromure d'allyle, il reste à voir si la réaction de Würtz consécutive a lieu dans ce solvant.

Le bromure d'allyle réagit sur le bromure d'allyl-magnésium préparé dans le γ -dihydropyranne et le biallyle est obtenu avec de bons rendements (75-80 p. 100).

Synthèse de quelques alcools à partir d'organomagnésiens préparés dans le γ -dihydropyranne. — Mode opératoire. — Nous avons utilisé une dilution (800 cm³ de solvant par mole d'halogénure) intermédiaire entre la solution permettant d'obtenir de très bons rendements et la dilution limite au-dessous de laquelle la réaction est empêchée par le précipité compact du magnésien formé. D'ailleurs, à la distillation, nous trouvons un peu de biallyle, mais avec un rendement toujours inférieur à 25 p. 100. La préparation s'effectue selon le mode opératoire classique utilisé pour les organomagnésiens.

REMARQUE. — Dans le cas du bromure de propargyle, nous avons observé, en opérant à une température supérieure à 10° C., la transformation du bromure de propargyl-magnésium en magnésien du propyne : CH₃—C≡C—MgBr, transposition signalée par Gaudemar (²) lors de la préparation du bromure de propargyl-magnésium, dans l'éther, à température supérieure à 20° C.

La condensation du dérivé carbonylé (0,7 mole pour 1 mole d'halogénure mis en jeu) est effectuée à 0° C.

Résultats. — **Heptène-1 ol-4** : CH₂=CH—CH₂—CHOH—C₃H₇ (¹⁰⁹).

E = 152° C; n_D^{20} = 1,4350; d_4^{20} = 0,838. RM_{th} = 35,58. RM_{exp} = 35,50.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,48; H, 12,12. — Calc. : C, 73,68; H, 12,28.

Spectre infra-rouge : 3 320 cm⁻¹ (— OH); 1 642 cm⁻¹, 990 cm⁻¹, 915 cm⁻¹ (— CH = CH₂).

Rendement : 52 p. 100.

Méthyl-2 pentène-4 ol-2 : CH₂=CH—CH₂—C(OH)(CH₃)₂ (¹¹⁰) déjà préparé par l'intermédiaire du bromure d'allyl-magnésium, dans l'éther (rendement : 52 p. 100).

(¹⁰⁹) H. R. HENZE, B. B. ALLEN et W. B. LESLIE, *J. Org. Chem.*, 1942, **7**, 329.

(¹¹⁰) W. JAWORSKI, *Centralblatt*, 1908, 1412.

$E = 116^\circ$; $n_D^{20} = 1,4275$; $d_4^{20} = 0,828$. $RM_{th} = 30,96$. $RM_{exp} = 31,02$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,83; H, 12,13. — Calc. : C, 72,0; H, 12,0.

Spectre infra-rouge : 3 320 cm^{-1} (— OH); 1 642 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 915 cm^{-1} (— CH = CH₂).

Rendement : 65 p. 100.

Diméthyl-2,2 hexanol-3 : (CH₃)₃C — CHOH — C₃H₇ (¹¹¹), le rendement de sa préparation par action du *n*-butyraldéhyde sur le chlorure de tertiobutylmagnésium dans l'éther est de 47 p. 100.

$E = 54^\circ/13$ mm; $n_D^{20} = 1,4280$; $d_4^{20} = 0,822$. $RM_{th} = 40,67$.
 $RM_{exp} = 40,69$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,68; H, 14,04 — Calc. : C, 73,85; H, 13,85.

Spectre infra-rouge : 3 320 cm^{-1} (— OH).

Rendement : 60 p. 100.

Heptyne-2 ol-4 : CH₃ — C ≡ C — CHOH — C₃H₇.

$E = 78^\circ/18$ mm; $n_D^{20} = 1,4513$; $d_4^{16} = 0,889$. $RM_{th} = 33,93$.
 $RM_{exp} = 34,07$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,69; H, 10,73. — Calc. : C, 75,0; H, 10,71.

Spectre infra-rouge : 2 250 cm^{-1} (— C ≡ C —); 3 320 cm^{-1} (— OH).

Rendement : 45 p. 100.

Méthyl-2 pentyne-3 ol-2 : CH₃ — C ≡ C(OH)(CH₃)₂ (¹¹²) qui peut être préparé par action de l'acétone sur le propyne, en présence de potasse, rendement : 55 p. 100.

$E = 45^\circ/17$ mm; $n_D^{20} = 1,4424$; $d_4^{20} = 0,884$. $RM_{th} = 29,36$.
 $RM_{exp} = 29,33$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,63; H, 10,17. — Calc. : C, 73,47; H, 10,20.

Spectre infra-rouge : 2 250 cm^{-1} (— C ≡ C —); 3 320 cm^{-1} (— OH).

Rendement : 63 p. 100.

(¹¹¹) J. B. CONANT, C. N. WEBB et W. C. MENDUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1253.

(¹¹²) A. I. ZAKHAROVA, *G. A.*, 1948, 1871.

Heptyne-1 méthyl-4 ol-4 : $\text{CH} \equiv \text{C} — \text{CH}_2 — \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$.

$E = 85^{\circ}/50 \text{ mm}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4465$; $d_4^{20} = 0,876$. $\text{RM}_{\text{th}} = 38,60$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 38,48$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,92 ; H, 11,35. — *Calc.* : C, 76,19 ; H, 11,11.

Spectre infra-rouge : 2 120 cm^{-1} ($—\text{C} \equiv \text{CH}$) ; 3 300 cm^{-1} (OH).

Rendement : 65 p. 100.

Ces expériences montrent qu'il est possible de préparer, dans des conditions ordinaires, et avec de bons rendements, des alcools β -éthyléniques, tertiobutyliques, α -acétyléniques et β -acétyléniques dans le γ -dihydropyranne.

B. Organoaluminiques. — Le bromure de propargyl-aluminium et le bromure d'allyl-aluminium se forment dans le γ -dihydropyranne et donnent des alcools avec de bons rendements.

Mais nous n'avons pas insisté dans ce sens, la préparation des aluminiques dans ce solvant n'offrant aucun avantage pratique par rapport à leur préparation dans l'éther ou le tétrahydrofuranne.

Conclusion. — Le γ -dihydropyranne, en diminuant la réaction de Würz concorrente, se comporte apparemment comme un solvant moins basique que l'éther ; il favorise ainsi la formation d'organomagnésien et la production d'alcool par condensation avec les dérivés carbonylés ; la réaction de Würz consécutive ne semble pas diminuée.

Ces résultats, différents de ceux obtenus dans l'éther, nous paraissent provenir plutôt de l'insolubilité du magnésien que d'une plus faible « basicité » du γ -dihydropyranne.

IV. — Formation et réactions des organométalliques dans le furanne.

A. Organomagnésiens. — L'attaque directe du magnésium par un bromure α -acétylénique ou α -éthylénique, dans le furanne, ne se fait pas. Il faut au préalable effectuer l'attaque dans un solvant comme l'éther ou le tétrahydrofuranne. La réaction continue alors dans le furanne, mais elle est lente et générée par le magnésien formé qui est pratiquement insoluble.

Signalons tout d'abord que ce procédé d'attaque a déjà été employé avec succès lors de la préparation des magnésiens vinyliques dans des solvants moins basiques que le tétrahydrofuranne (30). D'autre

part, il est admis que le solvant ne prend pas part à l'amorce de la réaction, mais que son rôle est de rendre possible la continuation de la réaction en facilitant l'enlèvement du produit formé de la surface du métal, sinon le point d'attaque est obstrué et le métal désactivé⁽⁸¹⁾. Ce renouvellement de la surface se fera si l'ensemble « atome de magnésium attaqué-dipôle $R^{\delta+} \dots Br^{\delta-}$ » est énergiquement solvaté par le solvant ; en effet, il faut une solvatation suffisante pour arracher de la surface du métal le magnésien formé. Ce phénomène sera d'autant plus aisé que le solvant sera plus « basique », ce qui explique pourquoi le tétrahydrofurane réussit, là où l'éther échoue, dans la préparation des magnésiens. Il était donc à prévoir que dans le furane, solvant très peu basique, l'attaque directe du magnésium par un halogénure, même propargylique ou allylique, ne se ferait pas. Par contre, après attaque du métal dans un solvant plus basique, la réaction peut se continuer plus facilement, étant donné les nombreux points d'attaque existant à la surface du métal.

1^o Réactions de Würtz concurrençant la formation de magnésien. — L'étude de cette réaction a d'abord été effectuée avec le bromure d'allyle, puis ensuite avec l'iode d'allyle. Les magnésiens formés ont été condensés avec la méthylpropylcétone.

Cas du bromure d'allyle. — 13 g de Mg (0,5 at.g + 1 g en excès) sont tout d'abord attaqués, au sein de l'éther anhydre, par 1 cm³ de bromure d'allyle (ou de propargyle), en présence de chlorure mercurique (1 g). Lorsque la réaction est calmée, l'éther est siphonné ; le métal est lavé deux fois avec du furane, puis recouvert avec 50 cm³ de ce solvant. 0,5 mol.g de bromure d'allyle dissous dans 350 cm³ de furane sont alors ajoutés goutte à goutte, à température ordinaire. Dès le début de l'addition, un précipité pâle, blanc, apparaît. L'attaque est lente : après 24 heures, le précipité est devenu très abondant, mais il reste du magnésium.

La condensation, avec 0,35 mol.g de propylméthylcétone, est alors effectuée ; une vive réaction se déclenche, le précipité disparaît rapidement, puis le magnésium restant s'attaque jusqu'à disparition presque complète, en moins de 1 heure.

A l'hydrolyse, un faible dégagement gazeux se produit ; le poids de magnésium non attaqué est de 2 g. La distillation fournit 6 g de bromure d'allyle (0,05 mol.g), l'alcool attendu avec un rendement de 78 p. 100, mais aucune trace de biallyle n'est décelée.

Ces faits expérimentaux ne peuvent s'interpréter qu'en supposant que le bromure d'allyle est inactif vis-à-vis du magnésien formé qui enrobe le métal (rendant ainsi très difficile son attaque) ; il ne peut accéder au magnésium que lorsque la cétone réagit en donnant un

alcoolate soluble, ce qui permet alors la continuation de la réaction.

Cette expérience montre donc que la réaction de Würtz concurrente est inexistante dans le cas du bromure d'allyle.

Cas de l'iodure d'allyle. — 10 g de Mg « activé » (voir mode opératoire précédent) sont attaqués, à 15° C, par 0,4 mol.g d'iodure d'allyle dissous dans 300 cm³ de furanne, *donc dans des conditions tout à fait ordinaires*. Dès le début de l'introduction, un précipité pâteux apparaît et la réaction se fait, mais lentement. Au bout de 24 heures, il reste une quantité notable de magnésium.

0,4 mol.g de cétone sont alors additionnés goutte à goutte et immédiatement une réaction très vive se produit, il faut refroidir énergiquement. Le contenu du ballon devient limpide, puis l'attaque du magnésium se poursuit.

La distillation donne du biallyle avec un rendement de 20 p. 100 (ce résultat est en bon accord avec le poids de magnésium restant). 9 g (0,1 mol.g) de cétone et l'alcool attendu (rendement : 64 p. 100).

La réaction de Würtz concurrente intervient dans le cas de l'iodure d'allyle, mais pour une faible part.

2^o Réaction de Würtz consécutive dans le cas du bromure d'allyle. — Étant donné les constatations faites lors de l'attaque directe du bromure d'allyle sur le magnésium, cette réaction a peu de chances de se faire.

10 g de Mg sont soumis à l'attaque de 0,4 mol.g de bromure d'allyle, au sein de 350 cm³ de furanne. Après 24 heures, une grande partie du magnésium a disparu.

Après introduction d'une nouvelle quantité de furanne destinée à rendre moins pâteux le contenu du ballon, une décantation sous azote est effectuée afin d'éliminer le magnésium restant.

0,2 mol.g de bromure d'allyle sont alors introduits et comme aucun effet thermique ne se produit pendant cette addition, nous avons ensuite chauffé à reflux du solvant, pendant 6 heures. Malgré cela, à l'hydrolyse, il se produit un dégagement gazeux et la distillation fournit uniquement du bromure d'allyle, sans déceler de biallyle. Le poids du bromure d'allyle (poids global récupéré diminué du poids des 0,2 mol.g ajoutés par la suite) est en très bon accord avec le poids de magnésium non attaqué.

En conclusion, cette étude (et les expériences réalisées ultérieurement avec les bromures α -acétyléniques, le bromure de cinnamyle et le bromure de benzyle, le confirmeront), nous montre que le furanne supprime les réactions de Würtz concurrente et consécutive, sauf dans le cas d'un halogénure à halogène extrêmement mobile, comme l'iодure d'allyle. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les

conclusions obtenues jusqu'ici dans ce travail, à savoir que moins un solvant est « basique », moins il favorise la réaction de duplication des halogénures.

Synthèse d'alcools dans le furanne par réaction de Saytzeff.

— Comme nous venons de le voir, la préparation d'un magnésien dans le furanne est très lente et gênée par la formation d'un précipité insoluble. Remarquons toutefois que l'attaque du métal peut être favorisée en ajoutant des quantités supplémentaires de solvant au fur et à mesure que le précipité s'épaissit et en agitant vigoureusement. Mais la disparition complète du métal demande beaucoup de temps, ce qui enlève à cette préparation une grande partie de son intérêt pratique.

Nos premières expériences, réalisées en introduisant le dérivé carbonylé au cours de l'attaque du magnésium, nous ayant donné des rendements satisfaisants en alcools, nous avons pensé à mener nos réactions dans le furanne, selon un processus analogue à celui de la réaction de Saytzeff.

En 1876, Saytzeff observa la formation d'alcools tertiaires en traitant des mélanges de cétones et d'halogénures d'acryloyl par le zinc (¹¹³). En 1899, Barbier remplaça le zinc par le magnésium et obtint des rendements en alcools d'environ 30 p. 100 (¹¹⁴). La découverte des magnésiens par Grignard (¹¹⁵) diminua l'intérêt pratique de cette réaction, sauf pour la préparation d'allylcarbinols à partir de certaines cétones aromatiques ou terpéniques (^{115 bis}) ; elle a été récemment reprise dans le cas d'halogénures propargyliques (⁹) (¹¹⁶).

La réaction de Saytzeff est en général lente et pour donner des rendements convenables, en un temps réactionnel court, elle nécessite l'emploi, soit de zinc activé par attaque chlorhydrique, soit de poudre de magnésium traitée par le chlorure mercurique, comme le préconise Colonge (¹¹⁷), pour une réaction très voisine : la réaction de Reformatski.

Nos expériences ont porté sur divers halogénures α -éthyléniques, sur les halogénures benzyliques, les bromures α -acétyléniques, et quelques halogénures saturés. Le dérivé carbonylé antagoniste est l'acétone ou la méthylpropylcétone et plus rarement un aldéhyde, l'aldéhyde butyrique. Tous ces essais ont été effectués selon le mode

(¹¹³) A. SAYTZEFF, *Ber.*, 1876, **9**, 33.

(¹¹⁴) P. BARBIER, *C. R.*, 1899, **128**, 110.

(¹¹⁵) V. GRIGNARD, *C. R.*, 1900, **130**, 1322.

(^{115 bis}) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, vol. V, p. 494.

(¹¹⁶) Z. ZIELE et H. MEYER, *Ber.*, 1942, **75**, 356.

(¹¹⁷) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 730.

opératoire ci-dessous avec seulement des modifications concernant la température de réaction suivant le cas considéré.

Mode opératoire. — La réaction est effectuée dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec.

7 g de copeaux de magnésium (0,25 at.g + 1 g en excès), après avoir subi une attaque dans l'éther anhydre (voir p. 1116), sont soumis à l'action simultanée de 0,25 mol.g de cétone et de 0,25 mol.g d'halogénure, dissous dans 150 cm³ de furanne. Dès le début de l'introduction, la réaction se déclenche. Elle est faiblement exothermique pour un bromure et se déroule à 24°-25° C ; elle est plus rapide et plus exothermique pour un iodure, il faut, dans ce cas, maintenir la température aux environs de 15° C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Lorsqu'il s'agit d'un chlorure, le début de la réaction est lent, et pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut opérer à la température d'ébullition du furanne.

L'addition des réactifs dure environ 2 heures, puis il est préférable de laisser la réaction se terminer pendant quelques heures.

L'alcoolate formé est en général entièrement soluble dans le furanne ; ce composé est détruit à l'aide d'une solution glacée de chlorure d'ammonium ; l'alcool est ensuite extrait et purifié selon les méthodes habituelles.

REMARQUE. — L'attaque préliminaire du métal, dans l'éther, nous a paru nécessaire, même pour la réaction de Saytzeff, afin d'obtenir une réaction rapide, facile à mener et des rendements satisfaisants en alcools, mais elle n'est pas indispensable ; en effet, la cétone qui donne un alcoolate soluble dans le furanne doit suffire à renouveler les surfaces d'attaque créées par un initiateur, comme le chlorure mercurique, et permettre ainsi la continuation de la réaction.

C'est ce que nous avons constaté expérimentalement en traitant directement dans le furanne des copeaux de magnésium par des quantités équimoléculaires de bromure de propargyle et de propylméthylcétone, en présence de chlorure mercurique ; la réaction, lente à s'amorcer, est très vive ensuite, ce qui nécessite une surveillance attentive et le rendement en alcool est un peu plus faible que selon notre procédé (55 p. 100 au lieu de 70 p. 100).

Notre méthode constitue donc un moyen pratique et efficace de déclencher puis d'effectuer facilement, avec du magnésium ordinaire, la réaction de Saytzeff. Ce procédé est, par contre, à déconseiller avec l'aluminium, dans le cas d'halogénures peu réactifs, car nous verrons plus loin qu'il favorise la réduction duplicative des cétones.

Résultats expérimentaux. — **Bromure d'allyle.** — Les alcools allylés se préparent ordinairement par action du dérivé carbonylé sur le magnésien, au sein de l'éther anhydre. Rappelons que la préparation de ce magnésien exige une forte dilution, un grand excès de magnésium et des conditions très strictes de température afin d'obtenir des rendements convenables⁽³⁾ (¹¹⁸). Ces alcools peuvent également être obtenus par action simultanée d'un halogénure d'allyle et d'un dérivé carbonylé sur des copeaux de magnésium, dans l'éther ; dans le cas des cétones aliphatiques, les rendements sont inférieurs à 50 p. 100 (^{118 bis}) (^{118 ter}). Notre méthode, par contre, a donné des rendements excellents, tout en ne nécessitant aucune précaution spéciale. Avec la méthylpropylcétone, nous avons obtenu le méthyl-4 heptène-1 ol-4 : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$ (^{118 bis}).

$E = 95^{\circ}/100 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4389$; $d_4^{20} = 0,839$. $\text{RM}_{\text{th}} = 40,19$.
 $\text{RM}_{\text{exp}} = 40,12$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,03 ; H, 12,35. — Calc. : C, 75,0 ; H, 12,50.

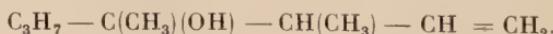
Spectre infra-rouge : 3350 cm^{-1} (— OH) ; 1645 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 910 cm^{-1} (— CH = CH₂).

Rendement : 78-80 p. 100.

Dans l'éther, la réaction de Saytzeff, à l'aide du magnésium, ne nous a donné qu'un rendement de 53 p. 100 en alcool (Jaworski (^{118 bis}) indique 47 p. 100).

Bromo-1 butène-2 et bromo-3 butène-1. — La préparation du magnésien demande beaucoup de précautions⁽³⁾ et Gaudemar (¹¹⁹) a montré par spectrographie infra-rouge que, partant de l'un ou de l'autre de ces halogénures, la structure du magnésien est celle correspondant à l'halogénure primaire ; ceci a été récemment confirmé par le spectre de résonance magnétique nucléaire (¹²⁰). De plus, avec les dérivés carbonylés, il se produit exclusivement une addition sur l'atome de carbone secondaire du système allylique.

Dans le furanne, partant de l'halogénure primaire ou de l'halogénure secondaire, nous avons uniquement obtenu le diméthyl-3,4 heptène-1 ol-4, avec des rendements de 70 p. 100 :



(¹¹⁸) *Organic Syntheses*, vol. 36, p. 62.

(^{118 bis}) JAWORSKI, *Ber.*, 1909, 42, 435.

(^{118 ter}) MILAS et MCALEVEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 580 (voir dans...).

(¹¹⁹) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1475.

(¹²⁰) J. E. NORDLANDER, W. G. YOUNG et J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 464.

$E = 105^{\circ}/98$ mm ; $n_D^{21} = 1,4470$; $d_4^{21} = 0,853$. RM_{th} = 44,8.
RM_{exp} = 44,5.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,33 ; H, 12,86. — Calc. : C, 76,1 ; H, 12,68.

Spectre infra-rouge : 3380 cm⁻¹ (—OH) ; 1642 cm⁻¹, 1005 cm⁻¹, 910 cm⁻¹ (—CH = CH₂). ^a

Bromure de cinnamyle. — Le magnésien s'obtient très difficilement dans l'éther (¹²¹) et la condensation avec les dérivés carbonylés donne uniquement le composé d'addition sur le carbone secondaire.

Selon notre méthode, sans autre précaution spéciale que de maintenir la température entre 0° et 5° C, nous avons obtenu le phényl-3 méthyl-2 pentène-4 ol-2 : CH₂ = CH — CH(C₆H₅) — C — (OH)(CH₃)₂.

$E = 120^{\circ}/16$ mm ; $n_D^{19} = 1,5272$; $d_4^{21} = 0,980$. RM_{th} = 55,07.
RM_{exp} = 55,13.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,85 ; H, 9,38. — Calc. : C, 81,82 ; H, 9,09.

Spectre infra-rouge : 3400 cm⁻¹ (—OH) ; 1642 cm⁻¹, 995 cm⁻¹, 915 cm⁻¹ (—CH = CH₂) ; 1600 cm⁻¹ (—C₆H₅).

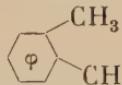
Rendement : 65 p. 100.

La distillation laisse un résidu brunâtre assez important mais dans lequel nous n'avons pu mettre en évidence la présence de produits de doublement.

Dans l'éther, une réaction menée dans des conditions identiques à celles de l'expérience ci-dessus, nous a fourni l'alcool avec un rendement de 9 p. 100 et les produits de doublement ($E = 120^{\circ}-140^{\circ}/0,05$ mm), avec un rendement de 52 p. 100.

Bromo-2 pentène-3. — La réaction débute facilement, mais, malgré toutes les précautions prises, cet halogénure libère des traces de BrH, ce qui entraîne la résinification immédiate du furane.

Bromure de benzyle. — En série benzylique, les magnésiens se forment bien, mais ils peuvent donner des réactions anormales : divers

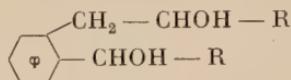
auteurs (¹²²) (¹²³) ont montré que l'obtention de  ne se produisait que dans le cas de l'aldéhyde formique (R = H), mais

(¹²¹) R. H. DEWOLFE, D. E. JOHNSON, R. I. WAGNER et W. G. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4798.

(¹²²) M. TIFFENEAU et R. DELANGE, *C. R.*, 1903, **137**, 573.

(¹²³) S. SIEGEL et W. M. BOYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3237.

dans le cas des autres dérivés carbonylés (surtout les aldéhydes), on peut obtenir, à côté du produit normal de condensation, le produit :



ce qui fait que les rendements sont, en général, moyens. Nous avons obtenu le phényl-1 méthyl-2 propanol-2⁽¹²⁴⁾ avec un rendement de 72 p. 100 : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$.

$E = 94^{\circ}/10 \text{ mm}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5240$; $d_4^{20} = 0,993$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 46,2$. $\text{RM}_{\text{th}} = 46,4$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,81; H, 9,58. — Calc. : C, 80,0; H, 9,3.

Spectre infra-rouge : 3 230 cm^{-1} (— OH); 1 600 cm^{-1} (— C_6H_5).

L'oxydation permanganique de cet alcool, effectué à titre de vérification, nous a fourni uniquement de l'acide benzoïque.

Nous n'avons observé dans cette réaction ni formation de produits de doublement, ni réactions anormales.

Bromures α -acétyléniques. — Le bromure de propargyl-magnésium demande, pour sa préparation dans l'éther, des conditions expérimentales assez strictes, car s'il est stable au-dessous de 20° C, par contre, à la température d'ébullition de l'éther, il subit des modifications : d'une part transformation en magnésien du propyne $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$, et d'autre part transformation en un dimagnésien $\text{BrMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ ⁽²⁾.

De plus, les halogénures de propargyle sont très réactifs, et si le bromure de propargyle est à peu près inerte vis-à-vis de son magnésien préparé dans l'éther, cette inertie ne semble pas se maintenir pour certains homologues secondaires⁽²⁾. Similairement, Zeile et Meyer⁽¹¹⁶⁾ trouvent préférable de condenser les halogénures de propargyle par l'intermédiaire des organozinciques plutôt qu'à l'aide des magnésiens. Ils opèrent en traitant le mélange halogénure-cétone, par du zinc, dans l'éther. D'autres auteurs ont employé cette méthode, soit en utilisant du zinc activé⁽¹²⁵⁾, soit en opérant dans des solvants autres que l'éther : tétrahydrofurane⁽¹²⁶⁾, mélanges éther-benzène, éther-tétrahydrofurane⁽⁹⁾; les rendements en alcools varient de 40 à 55 p. 100.

Nous avons préparé selon notre méthode, dans le furanne, les deux alcools suivants :

⁽¹²⁴⁾ V. GRIGNARD, *C. R.*, 1904, **130**, 1324.

⁽¹²⁵⁾ A. MONDON, *Liebigs Annalen*, 1952, **492**, 477.

⁽¹²⁶⁾ L. CROMBIE et A. C. JACKLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1744.

Méthyl-4 heptyne-1 ol-4 : $C_3H_7 - C(OH)(CH_3) - CH_2 - C \equiv CH$.

$E = 100^o/90\text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4460$; $d_4^{20} = 0,870$. $RM_{th} = 39,60$. $RM_{exp} = 39,56$.

Spectre infra-rouge : 3350 cm^{-1} (---OH); 2120 cm^{-1} ; 3260 cm^{-1} ($\text{---C} \equiv \text{CH}$); 1950 cm^{-1} (faible bande) ($\text{---CH} = \text{C} = \text{CH}_2$).

Rendement : 70 p. 100.

Nous n'avons pas décelé de méthyl-4 heptyne-2 ol-4, donc, dans cette réaction, à 20^o C , il n'y a pas formation de magnésien du propyne.

Diméthyl-3,4 heptyne-1 ol-4 :



$E = 68^o/16\text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4492$; $d_4^{18} = 0,875$. $RM_{exp} = 42,93$. $RM_{th} = 43,22$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,28; H, 11,59. — Calc. : C, 77,14; H, 11,43.

Spectre infra-rouge : 3260 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} ($\text{---C} \equiv \text{CH}$); 3400 cm^{-1} (---OH).

Rendement : 85 p. 100.

Nous avons observé la présence d'alcool allénique, dans le premier cas seulement ; certains auteurs, utilisant la méthode au zinc, en obtiennent des quantités notables (¹²⁶) (¹²⁷) et attribuent ce résultat à une transposition propargylique. Gaudemar (²) a repris leurs expériences et a montré que la formation d'alcool allénique est due à une isomérisation de l'alcoolate sous l'action combinée des sels métalliques et de la chaleur. Ce sont vraisemblablement les mêmes causes qui interviennent dans notre cas.

Iodure d'allyle. — L'action de l'iodure d'allyle sur la méthylpropylcétone est rapide et exothermique, il faut refroidir au moyen d'un bain d'eau glacée afin de maintenir la température aux environs de 15^o C . La duplication est pratiquement inexiste et les rendements en méthyl-4 heptène-1 ol-4 sont excellents : 85 p. 100, mais la distillation de l'alcool demande des précautions afin d'éviter la déshydratation.

Limites d'utilisation de la méthode. — Puisque la réaction de Würtz est inexiste dans le cas du bromure d'allyle, tout se passe comme si la mobilité de l'halogène était diminuée. Aussi avons-nous cherché à savoir si, dans ces conditions, d'une part les chlorures α -éthyléniques, et d'autre part les bromures à radical saturé ou phénylique donneraient une réaction.

(¹²⁷) W. C. CELMER et I. A. SOLOMONS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3430.

1^o Action des chlorures. — CHLORURE D'ALLYLE. — La réaction est lente à se produire et plusieurs essais nous ont montré qu'il fallait opérer à reflux du furanne pour obtenir une attaque à peu près complète du magnésium. Nous avons ainsi préparé du méthyl-4 heptène-1 ol-4 avec un rendement au maximum égal à 70 p. 100, une partie de la cétone se transformant en glycol par réduction duplicative : l'un des diastéréoisomères du diméthyl-4,5 octane diol-4,5 ($E = 114^\circ/15$ mm, rendement = 25 p. 100) (¹²⁸).

CHLORURE DE BENZYLE. — Avec le chlorure de benzyle et l'acétone, la réaction est difficile à amorcer et à conduire, car elle se fait avec un retard ; il faut opérer à reflux du furanne, puis chauffer pendant plusieurs heures pour arriver à faire disparaître la majeure partie du magnésium.

Nous avons obtenu, après hydrolyse, un peu de glycol de réduction duplicative de l'acétone ($E = 72^\circ/14$ mm) qui, additionné d'eau, nous fournit l'hydrate de pinacone : $F = 46^\circ$, et le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 avec un rendement de 45 à 50 p. 100.

CHLORURE DE TERTIOBUTYLE. — Nous avons essayé de faire réagir le mélange chlorure de tertiobutyle-aldehyde butylique, mais en vain.

Nous voyons donc que l'action des chlorures, dans le furanne, est assez difficile. De plus, l'alcool normalement attendu est accompagné du glycol provenant de la réduction duplicative de la cétone.

2^o Action des bromures saturés et du bromobenzène. — BROMURE D'ÉTHYLE. — Nous avons obtenu la méthyl-1 éthyl-1 butanol-1 (¹²⁹) avec un rendement de 69 p. 100 : $C_3H_7 - C(OH)(CH_3) - C_2H_5$.

$E = 87^\circ/100$ mm ; $n_D^{20} = 1,4214$; $d_4^{20} = 0,823$. $RM_{th} = 36,0$. $RM_{exp} = 35,8$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,26; H, 13,61. — Calc. : C, 72,40; H, 13,80.

Spectre infra-rouge : 3 400 cm^{-1} (— OH).

Le résidu est assez important, mais nous n'avons pas pu isoler de produit défini.

BROMURE DE TERTIOBUTYLE. — La réaction entre l'aldéhyde butylique et le bromure de tertiobutyle est très difficile à réaliser ; le début de la réaction est très délicat et il faut opérer à reflux du furanne, puis chauffer pendant plusieurs heures, pour que la réaction se fasse. Mais, même dans ces conditions, le rendement en diméthyl-2,2 hexanol-3 (¹¹¹) est médiocre (30 p. 100) et l'aldéhyde en excès donne un

(¹²⁸) BAYER and Co., *Centralblatt*, 1912, **41**, 318.

(¹²⁹) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1907, **145**, 537.

mélange composé vraisemblablement de produits d'aldolisation et de réduction duplicative (rendement 60 p. 100).

Remarquons que dans le tétrahydrofurane, l'action de l'acétal-déhyde sur le bromure de tertiobutyl-magnésium donne un rendement de 40 p. 100 en alcool, et que dans l'éther, le rendement de cette réaction est du même ordre (^{129 bis}).

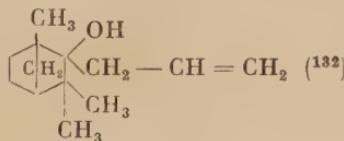
BROMOBENZÈNE. — Malgré l'échec de Ramsden (⁷), nous avons tenté de faire réagir un mélange bromobenzène-cétone, mais nous n'avons obtenu aucune réaction.

En conclusion, la méthode semble donc applicable uniquement au bromure d'éthyle et homologues linéaires.

Cas des cétones encombrées. — Les magnésiens allyliques donnent de bons rendements en produits d'addition avec les cétones encombrées (¹³⁰), ce qui est probablement dû au mécanisme particulier d'addition de ces magnésiens (voir plus loin). Notons que la fenchone, par exemple, donne très difficilement une réaction d'addition avec les magnésiens non allyliques (¹³¹).

Nous avons voulu savoir si la réaction de Saytzeff dans le furane donnerait des résultats analogues et dans ce but, nous avons étudié l'action du mélange bromure d'allyle-fenchone sur le magnésium.

Dans nos conditions opératoires habituelles, nous avons obtenu l'alcool allylfencylylique :



avec un rendement de 50 p. 100.

$E_{18 \text{ mm}} = 120^0-121^0 \text{ C}$; $n_D^{18} = 1,4925$; $d_4^{18} = 0,963$. $\text{RM}_{\text{exp}} = 58,5$. $\text{RM}_{\text{th}} = 58,9$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,93; H, 11,09. — Calc. : C, 80,4; H, 11,34.

Spectre infra-rouge : 3500 cm^{-1} (— OH); 1645 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 910 cm^{-1} (— CH = CH₂).

Notre méthode donne donc des résultats satisfaisants avec les cétones encombrées.

(^{129 bis}) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1444.

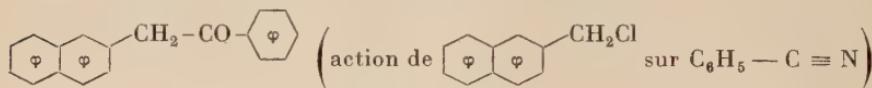
(¹³⁰) K. W. WILSON, J. D. ROBERTS et W. G. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 72.

(¹³¹) J. LEROIDE, *C. R.*, 1909, **128**, 1611.

(¹³²) A. SAYTZEFF, *Centralblatt*, 1914, **4**, 783.

Utilisation de la méthode pour des composés autres que les dérivés carbonylés. — Nous n'avons envisagé d'appliquer notre méthode qu'à deux cas seulement, celui des nitriles, et celui des amides N,N-disubstitués.

Avec le mélange benzonitrile-dérivé halogéné, l'attaque semble se faire car la majeure partie du magnésium disparaît, mais l'hydrolyse en milieu acide de l'imine formée présente de grandes difficultés, la moindre trace de furanne résiduel provoquant une résinification ; la cétone n'a été obtenue qu'avec un faible rendement :



$F = 96^\circ$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,3 ; H, 6,03. — Calc. : C, 87,8 ; H, 5,69.

L'action du N,N-diméthyl-acétamide sur le bromure de crotyle nous a conduite uniquement à l'alcool tertiaire avec un rendement de 37 p. 100 : $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.

$E = 84^\circ/27 \text{ mm} ; n_D^{20} = 1,4657$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,22 ; H, 11,50. — Calc. : C, 77,90 ; H, 11,69.

Spectre infra-rouge : 3 400 cm^{-1} (— OH) ; 1 830 cm^{-1} , 1 642 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 920-910 cm^{-1} (— CH = CH₂).

Bien que les rendements soient faibles, ces deux expériences laissent espérer une utilisation de la méthode dans des domaines autres que celui des dérivés carbonylés.

B. Organoaluminiques. — **Bromure d'allyle.** — Dans le furanne, l'attaque de l'aluminium par le bromure d'allyle seul est encore plus lente que celle du magnésium, mais en menant la réaction selon notre méthode, y compris l'attaque du métal en milieu éthétré, nous avons obtenu de bons rendements en alcool.

Le mélange bromure d'allyle-propylméthylcétone nous a conduit au méthyl-4 heptène-1 ol-4 ($E = 94^\circ/100 \text{ mm}$) avec un rendement de 80 p. 100.

Bromure de propargyle. — Le mélange bromure de propargyle-acétone nous a permis de préparer le méthyl-2 pentyne-4 ol-2 ($E = 76^\circ/120 \text{ mm}$) avec un rendement de 60 p. 100, alors que la méthode de Henbest, utilisant le zinc dans l'éther, ne donne qu'un rendement de 40 p. 100.

REMARQUE. — Le spectre infra-rouge de l'alcool obtenu est exempt de raie allénique.

Bromure de benzyle. — Le bromure de benzyle réagit aussi, en opérant selon la réaction de Saytzeff.

Avec l'acétone, nous avons obtenu le phényl-1 méthyl-2 propanol-2 ($E = 94^\circ/12$ mm, rendement = 40 p. 100) ainsi qu'un peu de pinacone ($E = 100^\circ/70$ mm, rendement = 20 p. 100), identifiée aussi par son hydrate. La faiblesse du rendement, la résinification d'une partie de notre solvant et le fait que les aluminiques soient d'excellents catalyseurs de la réaction de Friedel et Crafts, dans laquelle ils favorisent d'ailleurs les polysubstitutions⁽¹³³⁾, nous incitent à penser que cette dernière réaction intervient aussi.

Avec la méthylpropylcétone, l'attaque de l'aluminium se fait bien et le solvant ne subit pas de résinification partielle. L'alcool attendu se forme avec un rendement convenable, mais il est souillé par le glycol de réduction duplicative qui possède un point d'ébullition assez voisin du sien.

Avec l'aluminium, l'utilisation de notre méthode se limite certainement au cas des bromures α -non saturés, puisque ni les chlorures α -acétyléniques et α -éthyléniques, ni le bromure d'éthyle n'agissent sur l'aluminium dans un solvant comme l'éther ou le tétrahydrofurane.

Nous avons cependant essayé l'action du mélange bromure d'éthyle-propylméthylcétone sur l'aluminium. Nous avons eu la surprise de constater qu'une réaction avait lieu ; après hydrolyse nous n'avons pas obtenu l'alcool normalement attendu, mais le glycol de réduction duplicative de la cétone : l'un des diastéréoisomères du diméthyl-4,5 octane diol-4,5⁽¹²⁸⁾ : $C_3H_7 - C(OH)(CH_3) - C(OH)(CH_3) - C_3H_7$.

$E = 114^\circ/15$ mm. $F = 92^\circ-94^\circ$ C (à partir de l'éther de pétrole).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,78 ; H, 12,77. — Calc. : C, 69,0 ; H, 12,60.

Spectre infra-rouge : 3 400 cm^{-1} (— OH).

Rendement : 73 p. 100.

Application. — Réduction duplicative des dérivés carbonylés à l'aide de l'aluminium⁽¹³⁴⁾.

Le rendement élevé obtenu dans l'expérience précédente nous a amenée à étudier la réduction duplicative des dérivés carbonylés.

Nous avons d'abord montré que le rendement en glycol α est amélioré si, au lieu d'utiliser l'amalgame d'aluminium (méthode classique), on emploie l'aluminium préalablement attaqué, au sein de l'éther anhydre par 1/100 de molécule de bromure d'allyle (ou de

⁽¹³³⁾ L. GROIZELEAU, *C. R.*, 1957, **246**, 1223.

⁽¹³⁴⁾ L. MIGINIAC-GROIZELEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 848.

propargyle). En effet, dans le cas de la méthylpropylcétone, la méthode classique⁽¹³⁵⁾ (aluminium amalgamé à l'aide du chlorure mercurique, solvant : benzène) n'a donné qu'un rendement de 52 p. 100, alors que le rendement dans le benzène, selon notre méthode, est de 69 p. 100.

Nous avons effectué ensuite nos expériences dans différents solvants. Pour la méthylpropylcétone, les rendements en diméthyl-4,5 octane diol 4-5, identifié par ses constantes physiques et l'analyse, sont de : 64 p. 100 dans l'éther, 69 p. 100 dans le benzène, 70-73 p. 100 dans le furanne.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, 9 g d'aluminium (1/3 at.g) sont soumis à l'attaque de 1 cm³ de bromure d'allyle (ou de propargyle), au sein de l'éther anhydre et en présence de 0,5 g de chlorure mercurique. Lorsque cette réaction est calmée, l'éther est siphonné et remplacé par 50 cm³ de solvant (benzène ou furanne). Une molécule-gramme de dérivé carbonylé dissous dans 300 cm³ de solvant est alors ajoutée goutte à goutte, l'introduction dure environ 2 heures. La réaction est faiblement exothermique. L'agitation est ensuite maintenue pendant 2 ou 3 heures.

Après hydrolyse et les traitements usuels d'extraction, le glycol est distillé sous pression réduite.

Le remplacement de l'aluminium par le magnésium, dans le nouveau procédé décrit ci-dessus, ne semble pas apporter une amélioration sensible à la méthode utilisant le magnésium amalgamé.

Ces expériences nous montrent, d'une part, que le rendement est amélioré en employant ce nouveau mode opératoire, et d'autre part qu'il est d'autant meilleur que la « basicité » du solvant est plus faible.

Conclusion des expériences dans le furanne.

Dans le furanne, la mobilité de l'halogène des halogénures, α -éthyléniques et α -acétyléniques, est diminuée : les bromures ne donnent ni réaction de Würtz concurrente, ni réaction de Würtz consécutive dans le cas du magnésium, et les chlorures prennent part difficilement à la réaction de Saytzeff.

Au contraire, le furanne favorise les réactions des dérivés carbonyles : il favorise un peu la réduction duplicative des cétones mais, surtout, il accélère la réaction de Saytzeff tout en améliorant le ren-

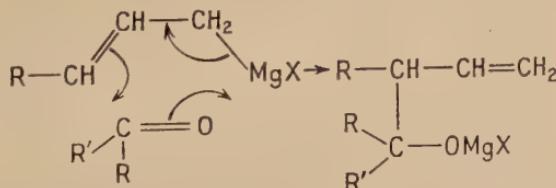
⁽¹³⁵⁾ HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1906, **25**, 206.

nement en alcool. Nous avons en effet observé des rendements supérieurs à ceux généralement obtenus, soit par synthèse magnésienne dans l'éther, soit par réaction de Saytzeff, avec du zinc, dans l'éther ou les mélanges éther-benzène, éther-tétrahydrofurane.

Nous n'avons pas observé de réactions de réduction ou d'énolisation au cours de nos expériences, ce qui confirme les résultats de Lewis et Wright (5), à savoir que dans un solvant moins basique que l'éther (l'anisole, par exemple), les réactions anormales sont pratiquement supprimées.

Si le rendement excellent de la réduction duplicative au moyen de l'aluminium est dû pour une large part au procédé de démarrage, par contre, le très bon rendement de la réaction de Saytzeff et l'absence de réaction de Würtz doivent être attribuées à la faible « basicité » du furane.

Enfin, ces expériences nous ont montré que le mécanisme de la réaction de Saytzeff dans le cas des halogénures allyliques doit être analogue à celui de l'action des magnésiens allyliques sur les dérivés carbonylés, qui peut s'expliquer par un transfert électronique circulaire (136) :



En effet, dans le cas des bromures de crotyle ou de cinnamyle, nous avons obtenu uniquement l'alcool correspondant à une addition sur le pôle secondaire du système allylique et le fait que la réaction avec une cétone encombrée nous a donné des résultats satisfaisants apporte une confirmation de cette analogie.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats nouveaux apportés par ce travail peuvent être résumés ainsi :

1° Extension du domaine d'utilisation des aluminiums non saturés : ils agissent sur les quinones, l'orthoformate d'éthyle, l'éther-oxyde α - β -dibromé, l'aniline ;

2° Mise en évidence de l'influence de la « basicité » du solvant dans la formation et les réactions des organomagnésiens. Ceci nous

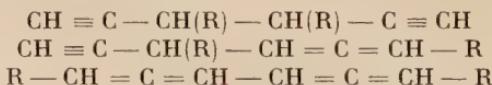
(136) *Chemical Reviews*, 1956, 875.

a permis d'obtenir, avec un halogénure α -éthylénique ou α -acétylénique, ou bien une réaction de Würtz ou bien une formation exclusive de magnésiens, lesquels peuvent être alors condensés avec les dérivés carbonylés, généralement avec de bons rendements. Les aluminiques sont, tout au moins dans le domaine de « basicité » étudié, peu sensibles à la basicité du solvant puisqu'ils ne donnent pas de duplication de Würtz dans le tétrahydrofurane et qu'ils agissent sur les dérivés carbonylés avec de bons rendements dans tous les solvants ;

3° L'étude du comportement des halogénures α -éthyléniques et α -acétyléniques dans divers solvants nous a permis :

a) d'obtenir de bons rendements en carbures, par action d'un halogénure sur un magnésien ; de préparer des carbures alléniques et acétyléniques que l'on peut séparer facilement ;

b) de montrer que la duplication des bromures α -acétyléniques par le magnésium, dans le tétrahydrofurane, engendre les trois isomères :



et de permettre la préparation, avec de bons rendements, des carbures biacétyléniques, en particulier le bipropargyle ;

c) de montrer que le tétrahydropyranne convient comme solvant de préparation des aluminiques, mais qu'il favorise la réaction de Würtz avec le magnésium ;

d) d'employer avec succès le γ -dihydropyranne et le furane comme solvant dans la formation et les réactions des organo-métalliques ;

e) d'apporter une amélioration sensible à la réaction de Saytzeff classique en opérant dans le furane, avec du magnésium ou de l'aluminium. Nous avons obtenu, avec de bons rendements, des alcools difficiles à obtenir par la synthèse magnésienne classique ;

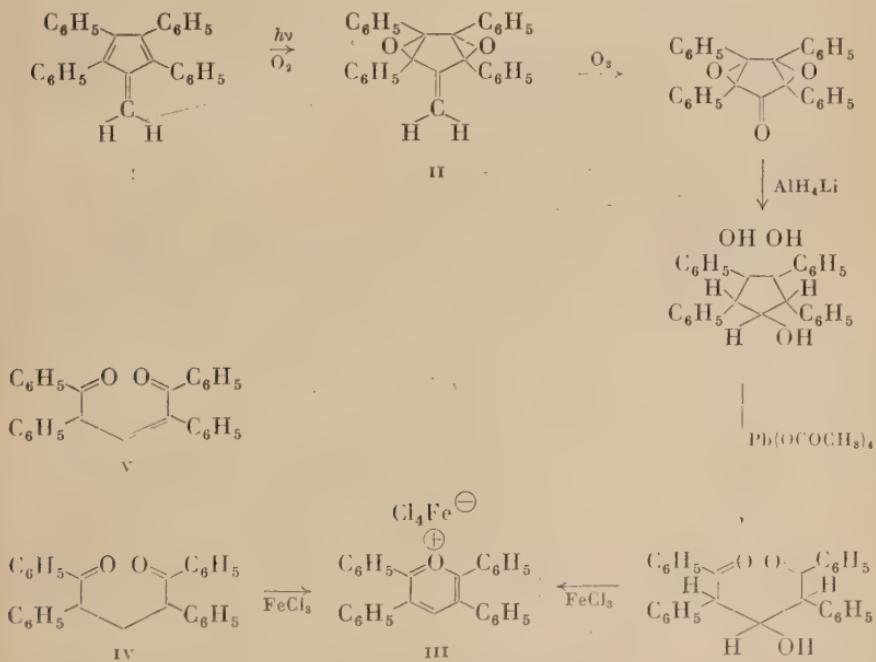
f) d'améliorer le rendement de la réduction duplicative des dérivés carbonylés saturés.

TÉTRAPHÉNYPENTÈNEDIONES ET SELS DE PYRYLIUM (*)

Par JEAN-JACQUES BASSELIER

INTRODUCTION

L'irradiation, en présence d'oxygène, de solutions diluées de tétraphénylfulvène, I, nous avait conduit (**) au bis-époxyde, II. La démonstration de la structure de ce bis-époxyde, II, reposait en partie sur la suite de réactions — ci-dessous figurées — aboutissant au chloroferrate de tétraphénylpyrylium, III :

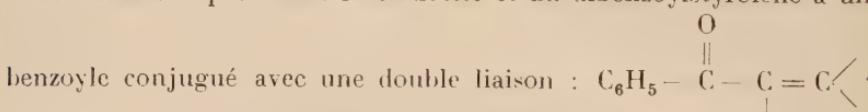


(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

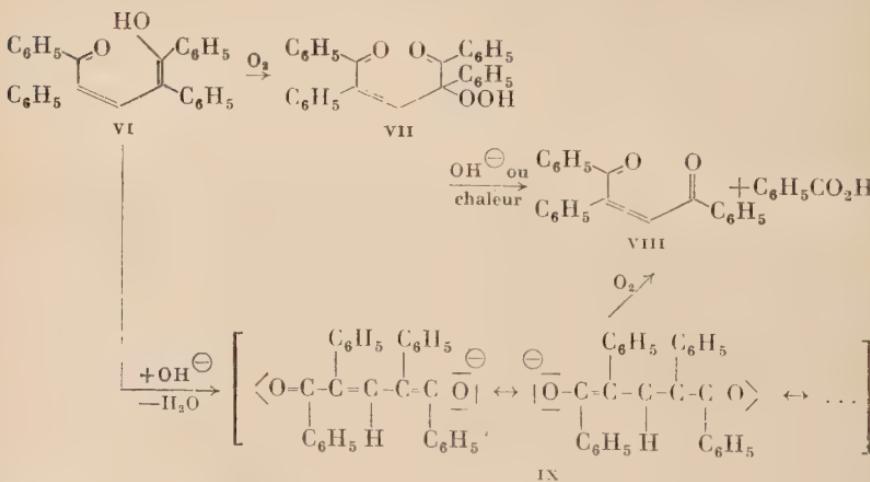
(**) J.-J. BASSELIER, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1960.

Nous avions, par ailleurs, préparé celui-ci d'une manière indépendante, en traitant le didésylméthane, IV, connu depuis long-temps, par le chlorure ferrique (mode de préparation des chloroferrates de pyrylium à partir des pentanediones-1,5 selon Dilthey). Enfin, nous avions vérifié, à titre de contrôle, que l'hydrolyse d'échantillons de chloroferrate provenant des deux origines conduisait au même produit auquel, nous appuyant sur les résultats de Dilthey dans des séries parallèles, nous avions attribué la structure V.

Le premier chapitre de l'exposé est consacré à l'étude de ce produit. Nous montrons d'abord qu'il s'agit plus précisément du cétoénol, vi. Le spectre d'absorption dans l'infrarouge présente, en effet, deux bandes caractéristiques de la fonction OH libre et associée intermoléculaire vers $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ et $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ et une bande intense vers $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$ que l'on a pu attribuer, par comparaison avec les spectres de la chalcone et du dibenzoylstyrolène à un



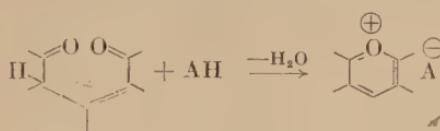
Par ailleurs, l'autoxydation du cétoénol, VI, en solution neutre conduit à l'hydroperoxyde d'énol, VII, que les alcalis ou la chaleur coupent en cis-dibenzoylstyrolène, VIII, et acide benzoïque :



En milieu alcalin, le cétoénol, vi, se dissout avec une coloration rouge intense due à la formation de l'anion résonnant, ix, qui par autoxydation conduit directement au cis-dibenzoylstyrolène, viii.

Dilthey et, après lui, de nombreux auteurs ont noté l'aptitude

des pentènediones-1,5 énolisables à réagir avec les acides forts pour donner les sels de pyrylium correspondants :



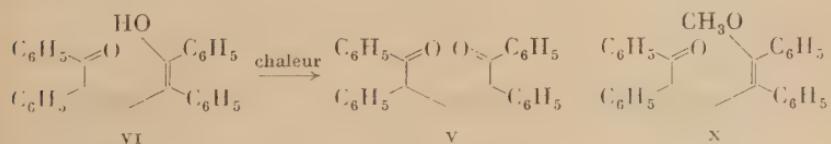
Nous avons constaté que le cétoénol, VI, possède cette propriété et nous avons pu isoler des sels cristallisés avec les acides de force comparable ou supérieure à celle de l'acide oxalique. Cependant, certains acides (SO_4H_2 , BrH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$...) nous ont conduit à la formation de deux sels :

— l'un provenant de la fixation d'une molécule d'acide sur une molécule de cétoénol, VI, avec élimination d'une molécule d'eau donc de type pyrylium classique ;

— l'autre provenant de la fixation de deux molécules d'acide sur une molécule de cétoénol, VI, sans élimination d'eau.

Quelques exemples de ce deuxième type de sels ont été relevés dans la littérature, mais — et ceci était en désaccord avec nos propres résultats — les analyses publiées correspondaient à la fixation de deux molécules d'acide sur une molécule de pentènedione avec élimination d'eau. La question, présentant un certain intérêt théorique, exigeant en outre de minutieuses vérifications expérimentales, a fait au laboratoire l'objet d'une étude et de publications particulières.

Enfin, nous avons pu obtenir la tétraphénylpentènedione-1,5, V, par isomérisation thermique du cétoénol, VI. Il convient, au passage, de mentionner que le processus expérimental fréquemment employé par Dilthey pour préparer les pentènediones — hydrolyse du chloroferrate dans le méthanol aqueux — a conduit dans notre cas à l'éther méthylique d'énon, X, dont la structure a été établie :

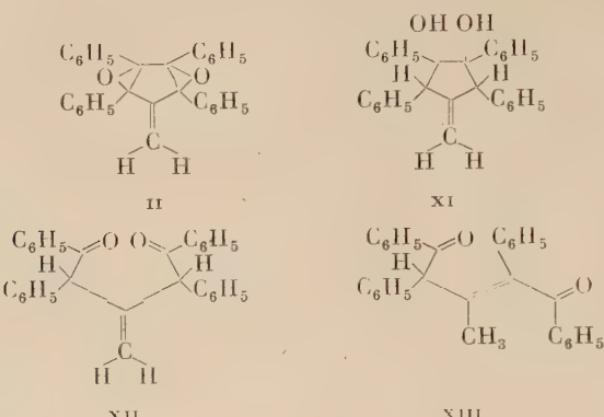


Le deuxième chapitre de l'exposé est consacré à l'étude d'une dicétone qui avait été obtenue par une suite de dégradations du bis-époxyde, II :

— par AlH_4Li , réduction du bis-époxyde, II, en méthylène-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentanediol-3,4, XI ;

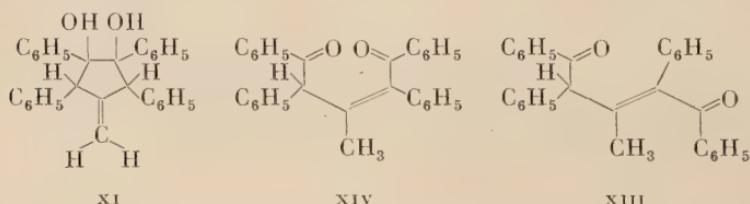
ouverture, par le tétracétate de plomb, du diol, XI, en une

dicétone à laquelle avait été attribuée la formule du gem-didésyl-éthylène, XII :



L'action des alcalis sur la dicétone, XII, conduit à une dicétone isomère pour laquelle nous pensions proposer la structure, XIII, dérivant de XII par migration de la double liaison dans la chaîne pentacarbonée. Comme ces produits n'étaient pas connus et que des difficultés apparaissaient dans l'interprétation de leurs propriétés, nous avions abandonné leur étude dans la recherche immédiate de la structure du bis-époxyde, II.

La question a été reprise et nous montrons que la dicétone résultant de l'ouverture du cyclopentanediol, XI, par le tétracétate de plomb n'a pas la structure, XIII, mais qu'il s'agit d'une méthyl-tétraphénylpentènedione-1,5, XIV :



En effet, dans le spectre infrarouge enregistré avec un spectrographe très dispersif, on relève deux bandes carbonyle à 1 686 cm⁻¹ et à 1 675 cm⁻¹ et des bandes dues au méthyle à 1 450 cm⁻¹ et à 1 378 cm⁻¹. La présence du groupe méthyle a, par ailleurs, été confirmée par le spectre de résonance magnétique nucléaire.

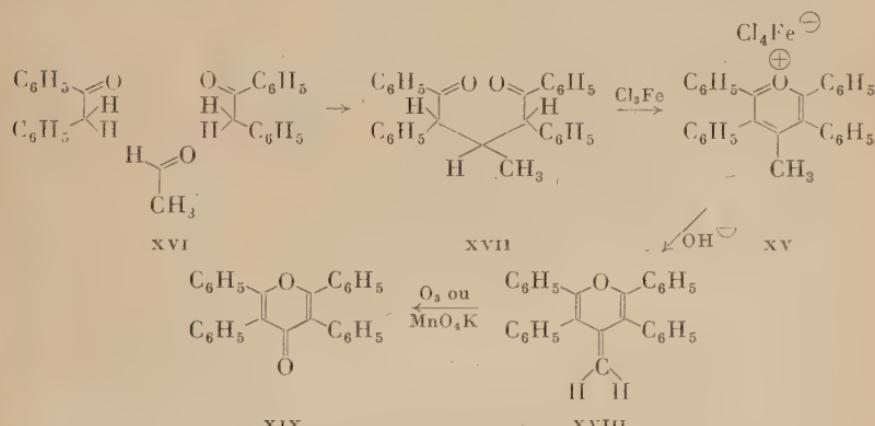
L'action des alcalis sur la pentènedione, XIV, provoque une isomérisation cis → trans par rapport à la double liaison, pour aboutir à la pentènedione, XIII. Nous avons arbitrairement représenté les deux pentènediones par les formules cis et trans, XIV et XIII,

pour faciliter la lecture, mais nous n'avons pas trouvé d'argument qui autorise cette attribution de façon définitive.

Les pentènediones XIII et XIV réagissent avec le chlorure ferrique, pour conduire au chloroferrate de méthyl-4 téraphényl-2,3,5,6 pyrylium, XV, dont nous avons pu réaliser une synthèse indépendante :

— condensation en milieu alcalin de la désoxybenzoïne, XVI, et de l'acétaldéhyde ;

— la pentanedione résultante, XVII, est déshydrogénée et déshydratée par le chlorure ferrique pour donner le chloroferrate de pyrylium attendu, XV :



Le cycle pyrylium du chloroferrate, XV, n'est pas ouvert par les solvants aqueux ou hydroxylés, comme c'était le cas pour le chloroferrate de téraphénylpyrylium, III. Mais on observe l'élimination d'un proton du groupe méthyle avec l'anion $\text{Cl}_4\text{Fe}^\ominus$. La structure du produit obtenu, le méthylène-4 téraphényl-2,3,5,6 pyranne, XVIII, a été établie par son oxydation en la téraphényl γ -pyrone, XIX, déjà connue.

CHAPITRE PREMIER

Tétraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 ol-1 one-5 et sels de pyrylium.

A l'occasion d'un problème d'identification ⁽¹⁾, nous avions préparé le chloroferrate de téraphénylpyrylium, I, par une méthode empruntée à Dilthey ⁽²⁾, c'est-à-dire action du chlorure ferrique

⁽¹⁾ Jean-Jacques BASSELIER, C. R., 1959, 248, 700.

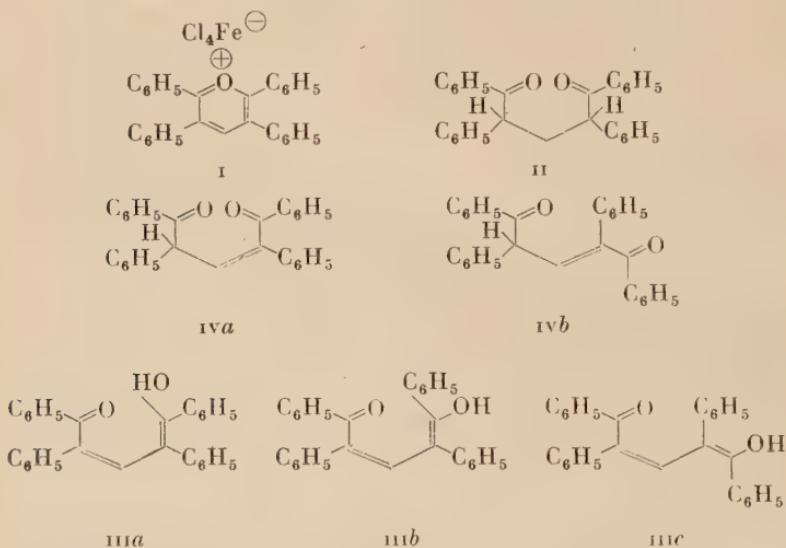
⁽²⁾ a) W. DILTHEY, J. Prakt. Chem., 1916, 94, 53.

b) W. DILTHEY et Th. BÖTTLER, Ber., 1919, 52, 2040.

sur la tétraphénylpentanédione, II, le chlorure ferrique provoquant une déshydrogénéation et une déshydratation simultanées.

Nous nous étions alors contenté⁽¹⁾ de mentionner que l'hydrolyse du chloroferrate, I, conduit à une téraphénylpentènedione, F_{inst} : 148°. Mais nous n'avions pas précisé s'il s'agissait de la forme dicétonique, IV, ou du cétoénol, III, ni évidemment sous quelles formes isomères ils pouvaient se trouver, IIIa, IIIb, IVa, IVb, etc...

Une étude du produit, F_{inst} : 148° , nous a permis de montrer que c'est un cétoénol et probablement plus précisément le cétoénol, *ma.* Une des pentènediones, *iv*, a été préparée ensuite par chauffage du cétoénol, *ma*, à sec, sous vide, ou au reflux du benzène :



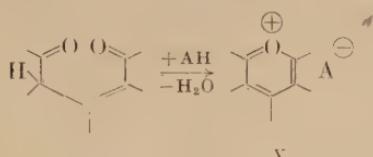
Nous commencerons par l'exposé des propriétés du cétoénol, mais et les raisons qui nous ont amené à lui attribuer cette formule.

Nous rappellerons auparavant la préparation du cétoénol en donnant quelques précisions supplémentaires par rapport à ce qui avait été publié⁽¹⁾.

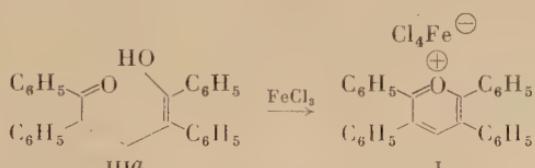
Le cétoénol, *ma*, est obtenu quand on effectue l'hydrolyse du chloroferrate, *i*, par agitation dans le mélange bicarbonate aqueux-éther ordinaire, en prenant diverses précautions qui seront justifiées plus loin : par traitement au sodium débarrasser l'éther des traces d'éthanol qu'il peut contenir, refroidir par de la glace les réactifs utilisés, évaporer l'éther sous vide à température ordinaire. Le cétoénol est un corps jaune pâle, F_{inst} : 148° (déc.), peu stable et qu'il faut conserver sous vide à l'abri de la lumière.

I^o Action des acides sur le cétoénol III_a.

Baeyer et Piccard (³), puis Dilthey (²) ont, les premiers, montré que les pentènediones-1,5 énolisables donnent avec les acides des sels cristallisés auxquels ils ont attribué la formule « pyrylium », v :



Le cétoénol, III_a, comme on pouvait s'y attendre, réagit très facilement avec les acides. Avec Cl₃Fe qui réagit sous la forme FeCl₄H, on observe, à froid, le retour au chloroferrate, I :



avec les acides de force égale ou supérieure à celle de l'acide oxalique, le cétoénol conduit à des sels colorés bien cristallisés.

Mais avec certains acides (entre autres, ClH, BrH, C₆H₅SO₃H, p-CH₃C₆H₄SO₃H) est apparue une singularité. C'est l'obtention de deux sels, l'un provenant de la fixation d'une molécule d'acide par molécule de cétoénol avec perte d'une molécule d'eau, l'autre provenant de la fixation de deux molécules d'acide par molécule de cétoénol sans élimination d'eau.

En opérant sans précautions particulières, c'est généralement le « bis » sel résultant de la fixation de deux molécules d'acide qui est obtenu. C'est ainsi qu'en faisant barboter un courant de BrH sec dans une solution benzénique de cétoénol, il précipite des cristaux de sel double jaune canari très fluorescents. Au chauffage, ils émettent de l'acide bromhydrique et se transforment pour donner les cristaux jaune-orangé du sel simple dont c'est d'ailleurs la préparation. Cette transformation est très nette. C'est ainsi que l'on observe pour les deux sels exactement le même point de fusion qui est celui du sel simple.

Quand l'acide n'est pas très volatil, son départ est plus difficile et les points de fusion diffèrent quand on passe du sel double au sel simple. Le « bis » sulfate par exemple fond avec bouillonnement vers 228°. Il se resolidifie pour fondre une deuxième fois vers

(³) A. BAUER et J. PICCARD, *Liebigs Ann.*, 1911, 384, 208.

270° - 278° (monosulfate). Mais sous vide poussé, chauffé vers 250° , le « bis » sulfate présente la particularité curieuse d'une substance organique qui laisse distiller de l'acide sulfurique sans altération trop notable, comme le montrent les analyses du produit brut obtenu.

La préparation du sel simple par chauffage du sel double devient impossible quand l'acide est trop peu volatil ($C_6H_5SO_3H$ ou $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$). On procède alors en ajoutant l'acide en quantité calculée pour une monosalification, à une solution de cétoénol, IIIa, dans le tétrahydrofurane ou le benzène anhydre. Mais encore faut-il prendre la précaution de se protéger contre la présence d'éventuels germes cristallins du sel double. Simon, c'est la réaction de double salification qui s'amorce, une moitié du cétoénol mis en jeu reste en solution et l'autre moitié précipite sous forme de sel double.

Le passage inverse du sel simple au sel double est toujours plus facile. Il suffit d'agiter, à froid, une solution ou une suspension du sel simple avec un excès d'acide.

Si parmi les acides essayés la plupart ont conduit d'abord à un sel double puis, éventuellement, à un sel simple, le plus fort des acides examinés, ClO_4H , n'a jamais donné qu'un seul sel, le mono-sel. Ceci peut sans doute expliquer qu'une grande partie des sels de pyrylium décrits soient des perchlorates.

Dilthey et, après lui, d'autres auteurs avaient déjà signalé la formation de deux sortes de sels. Aux premiers, résultant de la fixation d'une molécule d'acide par molécule de dicétone, ils attribuaient la formule pyrylium, v.

Aux seconds, résultant de la fixation de deux molécules d'acide par molécule de dicétone, ils attribuaient la formule brute : dicétone + 2 HX — H_2O .

Mes premières analyses ont mis en doute cette élimination d'eau. Étant donné l'intérêt théorique de cette question nous lui avons consacré une publication séparée (4). Depuis, le travail a été repris au laboratoire par Y. Fellion (5).

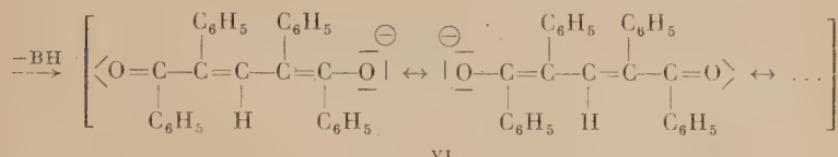
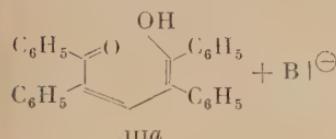
2^o Action des alcalis sur le cétoénol IIIa.

Le cétoénol, IIIa, possède un caractère suffisamment acide pour qu'on puisse l'extraire de ses solutions éthérées à la soude diluée. Par traitement immédiat, neutralisation puis extraction à l'éther, de la liqueur alcaline rouge on retrouve le cétoénol initial.

(4) Ch. DUFRAISSE, G. RIO, Y. FELLION et J.-J. BASSELIER, *C. R.*, 1961, **252**, 32.

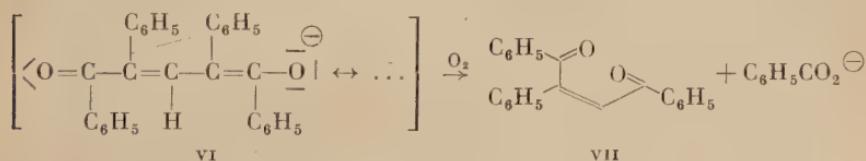
(5) Y. FELLION, Communication privée.

Le caractère acide s'explique par la stabilisation par résonance de l'anion formé, VI :



Une étude du sel alcalin du cétoénol a été entreprise par ailleurs, mais n'a pas été poursuivie en raison de l'instabilité du produit ⁽⁵⁾.

Les solutions rouges du cétoénol, IIIa, dans la potasse méthyllique ne sont stables que sous vide, à froid. A l'air elles se décolorent en quelques heures au bout desquelles on isole, à côté de beaucoup de résines, de l'acide benzoïque et du cis-dibenzoylstyrolène, VII ⁽⁶⁾, provenant très probablement d'une autoxydation suivie de scission :



Au passage, il faut noter que les solutions concentrées du cétoénol, IIIa, dans la pipéridine montrent en atmosphère inerte, une thermochromie habituelle. Rouge-violet à température ordinaire, elles se décolorent quand on les chauffe, jusqu'à devenir jaune clair. Par refroidissement la forte coloration réapparaît.

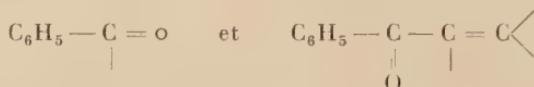
3° Autoxydation du cétoénol IIIa.

Par évaporation lente à l'air libre de solutions sulfocarbonées, étherées, ou benzéniques de l'énol, on obtient un produit incolore résultant, d'après l'analyse, de la fixation d'une molécule d'oxygène sur une molécule d'énol. On peut penser qu'il s'agit très probable-

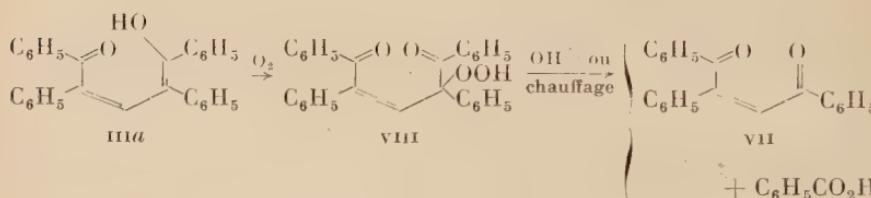
⁽⁵⁾ C. F. H. ALLEN et H. B. ROSENER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 2112.

Voir aussi C. R. BAUER et R. E. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5997.

ment de l'hydroperoxyde d'énon, VIII. En effet, c'est un produit peroxydique qui libère l'iode des solutions d'iodure de potassium dans l'acide acétique. En outre, un dosage des hydrogènes mobiles par la méthode de Zerewitinoff fait apparaître un hydrogène mobile et une mesure de la masse moléculaire montre qu'il n'y a pas eu dimérisation. Le spectre d'absorption infrarouge est en accord avec la structure hydroperoxydique, VIII : on relève à 3400 cm^{-1} une bande attribuable au groupe OH, et vers 1670 et 1650 cm^{-1} deux bandes que l'on peut attribuer respectivement aux groupes :



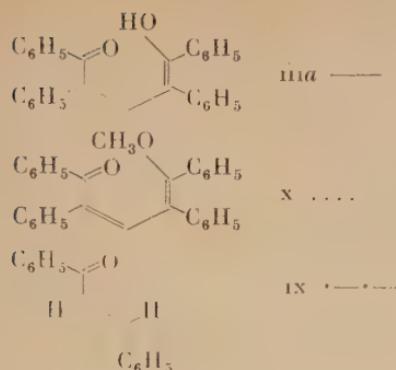
Enfin, l'action des alcalis ou de la chaleur le coupe en dibenzoylstyrolène, VII, et acide benzoïque :



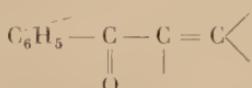
Cet hydroperoxyde ne se forme rapidement (quelques heures) qu'à température ordinaire (15° - 20°). Entre 0° et 5° , l'autoxydation est très ralenti et à -20° elle ne se fait pas. Ceci explique une des précautions que l'on doit prendre dans la préparation du cétoénol, IIIa, à savoir refroidir les réactifs utilisés, puis évaporer l'éther à froid sous vide. Si on néglige cette précaution le rendement en énon diminue tandis qu'il se forme un peu d'hydroperoxyde et, dans les cas les plus défavorables, on ne récupère aucun produit cristallisé.

4^o Spectres d'absorption du cétoénol, IIIa.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet montre trois bandes intenses à 2360 , 2450 et 3410 \AA (fig. 1). On voit qu'il s'agit d'un système conjugué supérieur à celui d'une double liaison en α d'un carbonyle tel qu'on le rencontre dans la chalone, IX (fig. 1) et tel qu'on devrait le rencontrer dans une pentènedione. Mais ceci n'est pas suffisant pour conclure à la formule cétoénolique :



Le spectre d'absorption dans l'infrarouge donne des renseignements plus précis et s'accordant bien avec l'hypothèse d'une structure cétoénolique telle que IIIa. Dans le spectre du produit à l'état solide (suspension dans le nujol) une bande forte apparaît vers 1655 cm^{-1} . On peut l'attribuer à un benzoyle conjugué tel que :



Nous avons, en effet, relevé une bande vers 1650 cm^{-1} dans le spectre de la chalcone ou dans celui du dibenzoylstyrolène. Enfin, on note dans le spectre du cétoénol deux bandes à 3600 et 3450 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques de la fonction OH libre et associée ; la bande OH associée correspondant, comme l'ont montré des spectres d'absorption IR pris cette fois en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, à une liaison hydrogène intermoléculaire.

5° Structure du cétoénol IIIa : discussion.

Nous avions rappelé au début du chapitre les différentes formules IIIa, IIIb, etc..., qu'il était possible de proposer pour le produit F_{inst} : $1/8^{\circ}$ provenant de l'hydrolyse du chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I :

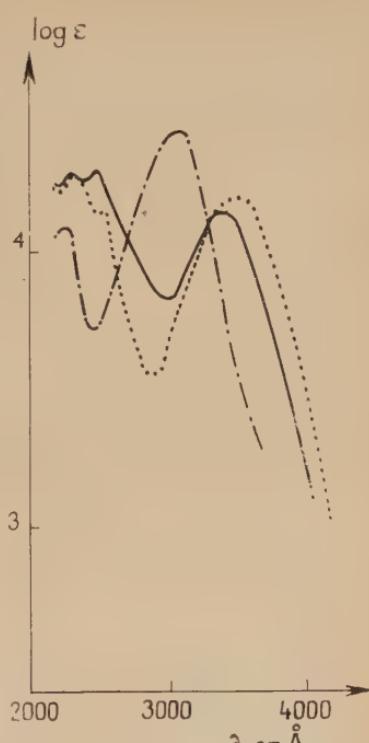
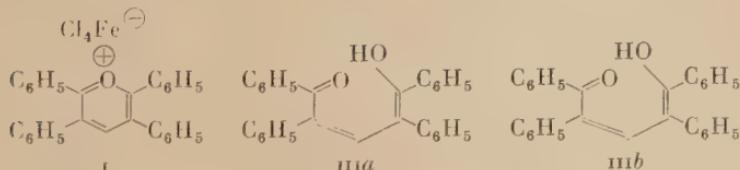
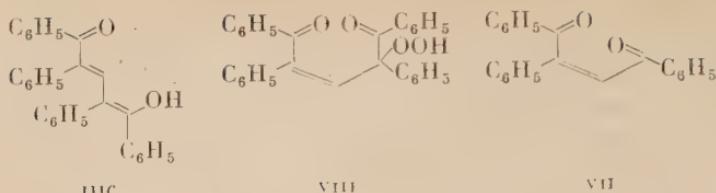


FIG. 1.



Seule une structure cétoénolique rend compte des propriétés qui viennent d'être exposées : elle s'accorde avec la présence dans le spectre d'absorption infrarouge d'une bande de la fonction OH et d'une bande de benzoyle conjugué. Elle permet d'expliquer la salification très facile par les acides, le caractère acide prononcé du produit et la sensibilité à l'autoxydation, propriété qui n'a pas été relevée chez les pentènediones déjà connues.

L'obtention de cis-dibenzoylstyrolène, VII, dans la thermolyse du peroxyde, VIII, limite encore le choix des formules à celles qui possèdent le même enchaînement « *cis* » par rapport à la double liaison 2-3, c'est-à-dire les formules IIIa et IIIb.

On peut penser qu'il s'agit même plus précisément de la formule IIIa. Cette structure correspond au minimum de déformations de l'enchaînement pentacarboné quand on passe, par hydrolyse, du cycle pyrylium au cétoénol. Par ailleurs, l'examen des modèles moléculaires montre qu'il s'agit de molécules très encombrées, mais on peut remarquer que la structure IIIa est une des moins gênées et, qu'en outre, le cycle pyrylium y est déjà préfiguré, l'oxygène du carbonyle se trouvant éclipsé par le carbone qui porte l'oxhydryle.

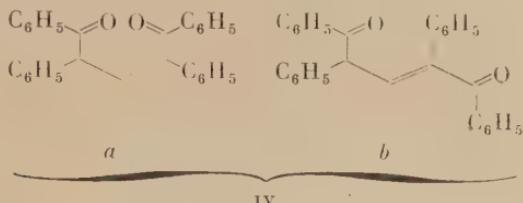
6^o Isomérisation du cétoénol, IIIa.

Par chauffage du cétoénol, IIIa, pendant quelques minutes au reflux du benzène et à l'abri de l'air, on obtient, avec un rendement supérieur à 85 p. 100, un produit incolore, $F_{inst} : 110^\circ$. La mesure de la masse moléculaire et la composition centésimale montrent qu'il s'agit d'un isomère du cétoénol.

Cet isomère réagit, mais beaucoup plus lentement que le cétoénol lui-même, soit avec le chlorure ferrique pour donner le chloroferrate, I, soit avec les acides forts pour conduire aux sels précédemment décrits. Il ne présente pas de caractère acide.

Par ailleurs, dans le spectre d'absorption infrarouge de ce produit on ne relève pas de bande dans la région des OH entre $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$, ce qui écarte les formes énoliques. En revanche, on relève deux bandes très distinctes à 1680 cm^{-1} et à 1655 cm^{-1} indiquant deux carbonyles de nature différente. On peut donc pen-

ser qu'il s'agit d'une des deux pentènediones cis ou trans, IV, sans que l'on puisse choisir entre les deux :



Les solutions de cette pentènedione, IV, dans l'éther, le sulfure de carbone, les alcools, sont stables et on n'observe pas d'altération comme dans le cas du cétoénol, IIIa.

Le spectre d'absorption U. V. reste difficile à interpréter. Il est plus proche (fig. 2) de celui du didésylméthane, II, que de celui de la chalcone, IX, qui possède pourtant un benzoyle conjugué :

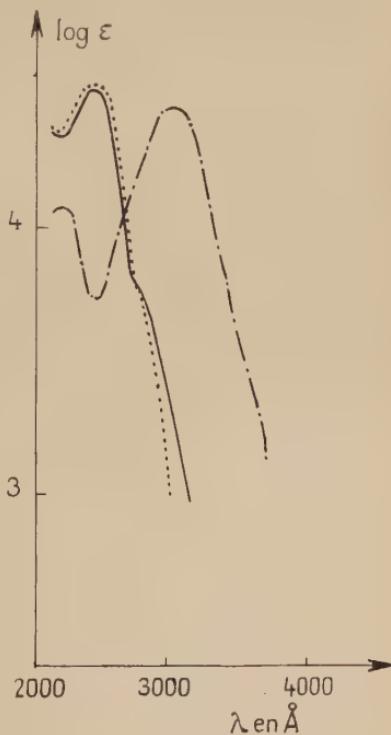
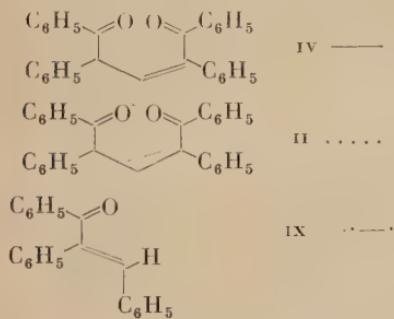


FIG. 2.

Il faut admettre, comme le laissent voir les modèles moléculaires, que l'encombrement stérique est tel qu'il empêche la coplanéité et, par suite, la conjugaison du benzoyle et de la double liaison.

On retrouve le même phénomène avec un isomère, la tétraphényl-1,2,3,5-pentène-2,3-dione-1,3⁽⁵⁾ dont le spectre U. V. est pratiquement superposable à celui de la tétraphénylpentènedione, IV.

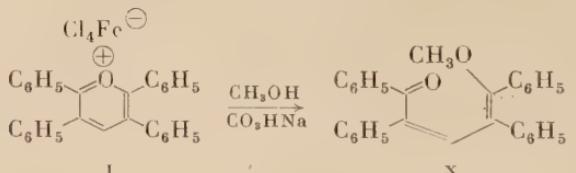
Le passage dicétone → cétoénol n'a été réalisé jusqu'à maintenant que par l'intermédiaire des sels alcalins ou acides : la dicétone se

dissout dans la potasse méthylique en donnant une coloration rouge, correspondant à la formation de l'énolate et dans l'acide acétique contenant un peu d'acide chlorhydrique avec une coloration verte ; par neutralisation des solutions puis extraction à l'éther, on retrouve le cétoénol, IIIa.

7^o Méthanolyse du chloroferrate de téraphénylpyrylium : méthoxy-1 téraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 one-5, X.

Nous avons vu que l'hydrolyse du chloroferrate de téraphénylpyrylium, I, conduisait au cétoénol, IIIa, la pentènedione attendue n'étant obtenue que par isomérisation thermique du cétoénol. Or, de nombreux sels de pyrylium s'hydrolysent dans le méthanol aqueux en présence de bicarbonate, en donnant les pentènediones correspondantes (²). Espérant préparer directement la téraphénylpentènedione, IV, nous avons traité le chloroferrate de téraphénylpyrylium, I, par le méthanol en présence de bicarbonate.

En fait, il en résulte un produit jaune clair auquel nous avons pu attribuer la formule, X, d'un éther méthylique du cétoénol, IIIa. En effet, le spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente de grandes analogies avec celui du cétoénol, IIIa (fig. 1), ce qui indique un enchaînement conjugué du même type :



Par ailleurs, un dosage par la méthode de Zeisel confirme la présence d'un méthoxyle.

L'éther méthylique, X, est un produit neutre ne réagissant à froid ni avec les bases, ni avec les acides. Ce n'est qu'au chauffage en solution acétique qu'il réagit avec le chlorure ferrique pour donner le chloroferrate de pyrylium, I.

Le chloroferrate de pyrylium, I, réagit aussi très facilement, à froid, avec l'alcool éthylique. On obtient alors l'éthoxytéraphénylcyclopentadienone, X bis, $F_{\text{inst}}: 159^\circ$, dont l'étude n'a pas été poursuivie. Ce produit a été rencontré dans la préparation du cétoénol, IIIa, quand on ne prenait pas la précaution d'utiliser comme solvant de l'oxyde d'éthyle conservé sur sodium filé, ce qui le débarrasse des traces d'éthanol qu'il contient souvent. Sinon, la réaction d'éthanolyse, probablement plus rapide, prend le pas sur la réaction d'hydrolyse.

Enfin, nous devons, dans ce paragraphe, mentionner une très intéressante remarque de G. Rio et G. Grellini (⁷). Ces auteurs ont observé que par évaporation lente de solutions diluées du cétoénol, IIIa, dans le méthanol on obtient l'éther d'énol, x, et ils ont précisément les facteurs accélérant la réaction. On peut voir là une confirmation de la structure cétoénolique de IIIa, car le méthanol se fixe probablement par un mode d'addition conjuguée propre aux hydroxyméthylénecétones (⁸). Et, comme on pouvait s'y attendre, nous avons constaté personnellement que dans les mêmes conditions, c'est-à-dire évaporation lente de solutions dans le méthanol, la dicétone, IV, reste inchangée.

Partie expérimentale.

Tétrachloroferrate de téraphényl-2,3,5,6 pyrylium, I, C₂₉H₂₁OCl₄Fe (¹). — Une solution de 2 g de didésylméthane, dans un mélange de 8 cm³ d'acide acétique et 4 cm³ d'anhydride acétique, est portée à 100°. On ajoute par petites fractions 2,4 g de Cl₃Fe anhydre. On maintient 10 minutes à 100°. Un précipité cristallin apparaît déjà à chaud, très abondant par refroidissement. Le précipité est lavé plusieurs fois à l'acide acétique. Rdt : 2,3 g (80 p. 100).

Bâtonnets ou paillettes jaune brun, aux reflets métalliques, peu solubles dans l'éther, le benzène, plus solubles dans les alcools, l'acide acétique, le tétrahydrofurane, F_{inst} : 254°-256° (acide acétique + anhydride acétique).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 59,72 ; H, 3,63 ; Cl, 24,32 ; Fe, 9,57. — Tr. : C, 59,7 ; H, 3,8 ; Cl, 23,9 ; Fe, 9,4.

Téraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 ol-1 one-5, IIIa, C₂₉H₂₂O₂ (¹). — **Préparation.** — On refroidit à 0° une solution de 0,5 g du chloroferrate précédent dans 5 cm³ de tétrahydrofurane. On ajoute à cette solution 0,5 g de CO₃HNa, 100 cm³ d'eau à 0° et 30 cm³ d'éther traité par le sodium. On agite en présence de glace pendant 10 minutes. La liqueur éthérée est ensuite rapidement décantée et lavée plusieurs fois à l'eau glacée, séchée sur SO₃Na₂ et évaporée rapidement vers 15° sous vide. On reprend le résidu par quelques gouttes d'éther isopropylique. Le produit cristallise parfois difficilement. On le lave avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther isopropylique. Rdt : 0,29 g (80 p. 100), F_{inst} : 148°-150° (déc.).

Prismes jaune pâle ; soluble dans l'éther, les alcools, le benzène.

(⁷) Communication privée.

(⁸) L. NEDELEC et J. RIGAUDY, Bull. Soc. Chim., 1960, 1206.

le sulfure de carbone, le tétrahydrofurane, moins soluble dans l'éther isopropylique, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,54 ; H, 5,51 ; H mobile, 0,25. — Tr. : C, 86,59 ; H, 5,70 ; H mobile, 0,25.

Spectre U. V. (alcool) : λ max Å (log ϵ_{max}) : 2 360 (4,28), 2 450 (4,28), 3 410 (4,16).

Spectre I. R. (nujol) : 3 600 cm^{-1} , 3 450 cm^{-1} , 1 655 cm^{-1} .

Action de Cl_3Fe . — On dissout 50 mg de cétoénol, IIIa, dans 0,5 cm³ d'acide acétique. On ajoute 30 mg de Cl_3Fe anhydre. On observe, à froid, la formation d'un précipité cristallin jaune brun de chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I. On lave avec un peu d'acide acétique. Rdt : 0,55 mg (80 p. 100).

Action des alcalis. — Les solutions du cétoénol, IIIa, dans la potasse méthylique sont jaune-orange. En neutralisant immédiatement la solution, puis en extrayant à l'éther on retrouve le produit de départ (Rdt : 85 p. 100). Quand on l'abandonne à l'air pendant 2 jours, la solution alcaline se décolore partiellement. On neutralise et on extrait à l'éther. On isole, à côté de résines, du cis-dibenzoylstyrolène, VII, $F_{\text{inst}} : 128^\circ$ (Rdt : 30 p. 100) identifié avec un échantillon préparé par la méthode de Allen (⁶).

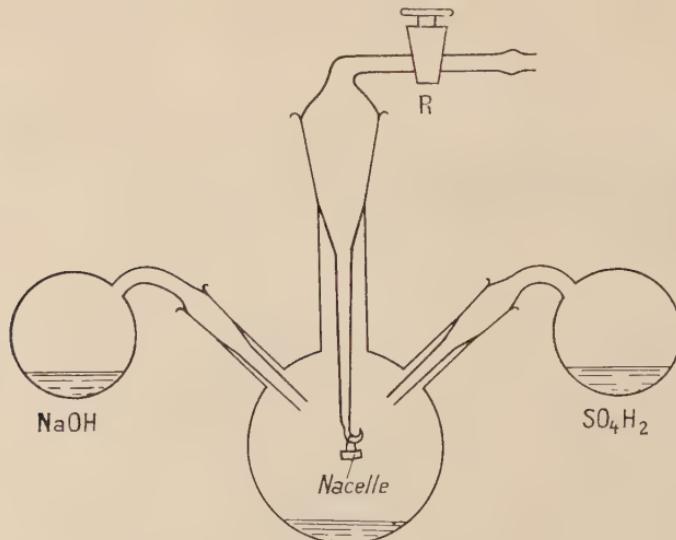


FIG. 3.

On a pu montrer que dans le vide, l'action prolongée des alcalis n'altère pas le cétoénol quand on opère dans les conditions suivantes :

Dans un tricol rodé de 200 cm³, on introduit 3 cm³ de tétrahydrofurane. Les deux tubulures latérales supportent deux ballons de 50 cm³ contenant l'un de la soude à 10 p. 100, l'autre de l'acide sulfurique en quantité juste suffisante pour neutraliser la soude. La tubulure centrale porte un ajutage permettant de faire le vide dans l'appareil et se terminant par un crochet auquel est suspendue une nacelle contenant 0,1 g du cétoénol.

On refroidit le tétrahydrofurane dans un mélange glace-sel et on fait le vide dans l'appareil. On ferme le robinet R. On agite l'appareil pour faire tomber la nacelle. L'énol se dissout avec une coloration jaune-vert. On fait alors pivoter le ballon contenant la soude. La coloration vire au rouge intense.

Après 2 jours de contact, la coloration persiste toujours. On fait pivoter progressivement le ballon contenant l'acide sulfurique tout en refroidissant la solution alcaline. La coloration rouge repasse au jaune-vert. On extrait la liqueur à l'éther et on retrouve le cétoénol de départ (Rdt : 0,085 g, 85 p. 100).

Action des acides (voir aussi ⁽⁴⁾ et ⁽⁵⁾). — Le cétoénol, *in situ*, colore en jaune-vert les solutions des acides formique, acétique, monochloracétique, dichloracétique sans que l'on observe de précipité cristallin. Avec l'acide oxalique et les acides de force supérieure on a isolé des sels cristallisés préparés par la technique suivante (sauf indications particulières).

On dissout 0,1 g du cétoénol dans 1 cm³ de tétrahydrofurane anhydre et on ajoute la quantité stoechiométrique d'acide correspondant, suivant le résultat désiré, à une monosalification ou à une double salification. Le sel précipite, quelquefois par addition d'un peu d'oxyde d'isopropyle. On le lave deux ou trois fois avec un peu d'oxyde d'isopropyle et on sèche sous vide à température ordinaire.

Les rendements sont toujours compris entre 90 et 95 p. 100. Les sels obtenus sont très facilement hydrolysables et dans tous les cas on aboutit au cétoénol, *in situ*. On peut même utiliser cette propriété pour effectuer par la soude titrée un dosage acidimétrique rapide pour déterminer s'il s'agit de sels simples ou de « bis » sels.

Acide oxalique. — Un « bis » sel, $F_{\text{just}} : 180^\circ$, jaune-vert a été obtenu.

Anal. : Calc. pour $C_{33}H_{26}O_{10}$ p. 100 : C, 68,04 ; H, 4,49. — Tr. : C, 68,13 ; H, 4,57.

Acide méthane sulfonique. — Un « bis » sel (acidimétrie) F_{inst} : 228°, jaune-vert.

Acide trichloracétique. — Un « bis » sel (acidimétrie) F_{inst} : 180°, jaune-vert.

Acide picrique. — Un sel simple (acidimétrie) F_{inst} : 176°, jaune-orangé.

Acide *p*-toluènesulfonique. — Un sel simple (acidimétrie) F_{inst} : 275°-276°, jaune-orangé ; un « bis » sel (acidimétrie) F_{inst} : 176°-178°, jaune-vert.

Acide benzène sulfonique. — Un sel simple (acidimétrie) F_{inst} : 264°-265°, jaune-orangé ; un « bis » sel (acidimétrie) F_{inst} : 170°, jaune-vert.

Acide perchlorique. — Un sel simple, F_{inst} : 398° (explosion), jaune-vert.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{21}O_5Cl$ p. 100 : C, 71,82 ; H, 4,36. — Tr. : C, 71,06, 71,22 ; H, 4,77, 4,7.

Acide chlorhydrique. — Un « bis » sel F_{inst} : 268°-269°, jaune-vert.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{24}O_2Cl_2$ p. 100 : C, 73,26 ; H, 5,08 ; Cl, 14,91. — Tr. : C, 73,6 ; H, 5,06 ; Cl, 14,82.

Acide bromhydrique. — Un « bis » sel F_{inst} : 318°, jaune-vert, rougit à la fusion.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{24}O_2Br_2$ p. 100 : C, 61,71 ; H, 4,28 ; Br, 28,32. — Tr. : C, 61,71 ; H, 4,53 ; Br, 28,29.

Le sel simple n'a pu être préparé que par chauffage du « bis » sel sous vide vers 150°. Il est purifié par lavage à l'oxyde d'isopropyle. Jaune-orangé F_{inst} : 318°.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{21}OBr$ p. 100 : C, 74,84 ; H, 4,54. — Tr. : C, 74,28 ; H, 4,38.

Acide sulfurique. — Un « bis » sel F_{inst} : 228°, puis resolidification et F_{inst} vers 278°, jaune-vert.

Anal. : Calc. pour $C_{29}H_{26}O_{10}S_2$ p. 100 : C, 58,18 ; H, 4,39 ; S, 10,71. — Tr. : C, 58,02 ; H, 4,63 ; S, 10,66.

En chauffant vers 250° , sous vide (0,1 mm de Hg), un tube contenant un peu du « bis » sel, on observe une distillation d'un peu de SO_4H_2 qui forme un anneau noir au-dessus d'un résidu cristallin.

Par acidimétrie, on peut montrer que ce résidu contient plus de 90 p. 100 du sel simple, purifié ultérieurement par lavages avec un peu de tétrahydrofurane. F_{inst} : 278° , jaune-orange.

Autoxydation de l'énol, III α : hydroperoxy-2 téraphényl-1,2,4,5 pentène-3 dione-1,5, C₂₉H₂₂O₄, VIII. — À température ordinaire, on fait barboter de l'air pendant une dizaine d'heures, dans une solution de 0,1 g de cétoénol, III α , dans 10 cm³ de sulfure de carbone, de benzène ou d'éther. On évapore à froid sous vide. On obtient à côté de résines, l'hydroperoxyde, VIII, incolore, cristallisant bien dans l'éther. On lave à l'éther F_{inst} : 210° - 220° (avec décomposition). Le rendement varie entre 40 et 60 p. 100.

Anal. : Calc. pour C₂₉H₂₂O₄ p. 100 : C, 80,16 ; H, 5,10 ; H mobile, 0,23. — Tr. : C, 80,39 ; H, 5,10 ; H mobile, 0,27.

Spectre U. V. (éthanol) λ_{max} Å (log ε_{max}) : 2510 (4,42), épaulement : 3160 (2,9).

Masse moléculaire : cryoscopie dans le benzène ($K = 5,07$), 0,0505 g de produit dans 8,78 g de benzène ; $\Delta\theta = 0,07^\circ$; M tr. = 416 (calc. pour C₂₉H₂₂O₄ M = 434,46).

En maintenant la solution éthérée vers -5° , le rendement en hydroperoxyde diminue et il est de l'ordre de 10 p. 100, après un barbotage d'oxygène ou d'air de 24 heures. Après 48 heures de barbotage d'oxygène dans la solution maintenue à -20° , on ne retrouve pas d'hydroperoxyde mais, à côté de résines, 85 p. 100 du cétoénol de départ.

Quand on effectue le barbotage d'air à température plus élevée, au reflux du benzène par exemple, la réaction d'isomérisation du cétoénol devient plus rapide que l'autoxydation et on n'isole que la pentènedione, IV.

THERMOLYSE. — Pendant 10 minutes, on chauffe au bain à 150° sous vide (0,5 mm Hg), 31 mg d'hydroperoxyde placés au fond d'un tube. Le produit fond et noircit. Dans la partie du tube émergente du bain se déposent des cristaux incolores qui se révèlent être de l'acide benzoïque. Rdt : 6,6 mg, 76 p. 100. Le culot résineux est extrait à l'éther et on récupère 9 mg (40 p. 100) de cis- α -dibenzoylstyrolène, VII⁽⁶⁾, F_{inst} : 128° .

ACTION DES ALCALIS. — On dissout 0,05 g d'hydroperoxyde, VIII, dans 1 cm³ de tétrahydrofurane. On ajoute 0,1 cm³ de soude nor-

male. Après quelques jours la solution jaunit. On neutralise, extrait à l'éther. On récupère 0,016 g de cis-dibenzoylstyrolène, VII (Rdt : 45 p. 100) et 0,006 g d'acide benzoïque (Rdt : 50 p. 100).

Dosage de l'oxygène actif. — On introduit 5 cm³ d'acide acétique dans une fiole conique de 50 cm³ et on y fait barboter pendant 5 minutes de l'azote sec. On introduit ensuite 0,1 g de IK, 0,5 g de thiodène et 0,013 g d'hydroperoxyde. On bouché et on paraffine. Un essai témoin (5 cm³ d'acide acétique, 0,1 g de IK et 0,5 g de thiodène) est préparé dans les mêmes conditions. On abandonne à l'obscurité pendant 48 heures. On dose l'iode libéré dans les deux essais par du thiosulfate N/100. On trouve : essai témoin, 0,5 cm³ de thiosulfate N/100 ; essai réel, 4,2 cm³. Soit par différence : 3,7 cm³. Calculé pour une fonction hydroperoxyde : 5,9 cm³. Rendement en oxygène actif : 62 p. 100

Méthoxy-1 téraphényl-1,2,4,5 pentadiène-1,3 one-5, X, C₃₀H₂₄O₂. — Dans un flacon bouché on met 0,3 g de chloroferrate de téraphénylpypyrium, I, et 2 g de bicarbonate de sodium en suspension dans 25 cm³ de méthanol. On agite pendant 2 heures. On extrait à l'éther qu'on chasse à froid sous vide. On obtient 0,17 g (Rdt : 80 p. 100) de l'éther méthylique, X. Produit jaune pâle, assez soluble dans les solvants usuels, F_{inst} (oxyde de butyle) : 168°-169°.

Anal. : Calc. pour C₃₀H₂₄O₂ p. 100 : C, 86,51 ; H, 5,81 ; OCH₃, 7,44. — Tr. : C, 86,42 ; H, 5,99 ; OCH₃, 7,1.

Spectre U. V. (éthanol) λ_{max} Å (log ε_{max}) : 2 340 (4,3), 3 510 (4,2), épaulement : 2 550 (4,15).

La méthoxypentadienone, X, réagit à chaud avec le chlorure ferrique : on dissout 0,1 g du produit, X, dans 1 cm³ d'acide acétique. On porte à 100° et on ajoute 0,1 g de Cl₃Fe par petites portions en quelques minutes. On maintient à 100° pendant 10 minutes. On observe la formation d'un précipité jaune brun qui devient abondant par refroidissement. On essore, lave à l'acide acétique et récupère environ 0,1 g (75 p. 100) du chloroferrate de téraphénylpypyrium, I.

Téraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5 IV, C₂₉H₂₂O₂. — On porte au reflux pendant une demi-heure, sous courant d'azote, 0,2 g du cétoénol, III, dans 5 cm³ de benzène. La solution initialement jaune pâle, se décolore. On évapore et on reprend par l'éther. On obtient 0,16 g (Rdt : 80 p. 100) de la pentènedione, IV, cristaux incolores, moyennement soluble dans les solvants usuels. F_{inst} : 110°.

Anal. : Calc. pour C₂₉H₂₂O₂ p. 100 : C, 86,54 ; H, 5,51. — Tr. : C, 86,51 ; H, 5,68.

On l'obtient aussi par chauffage à sec, sous vide, à la fusion pendant 10 minutes du cétoénol, IIIa. La résinification est plus importante (Rdt : 40 p. 100).

Par action de Cl_3Fe dans l'acide acétique à 100°, la pentènedione conduit au chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I (Rdt : 60 p. 100). Par action des acides, on obtient les mêmes sels qu'avec le cétoénol, IIIa, mais plus lentement.

La pentènedione, IV, se dissout dans la potasse méthylique en donnant une coloration rouge. Après neutralisation et extraction à l'éther on retrouve le cétoénol, IIIa (Rdt : 80 p. 100).

La pentènedione n'est pas autoxydable ; ses solutions dans l'éther ou le sulfure de carbone sont stables à l'air. Les solutions alcooliques sont stables, elles aussi, et on ne note pas d'éthérification comme dans le cas du cétoénol, IIIa (7).

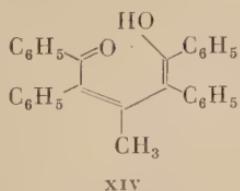
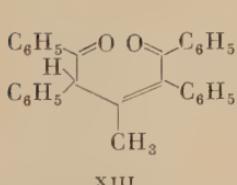
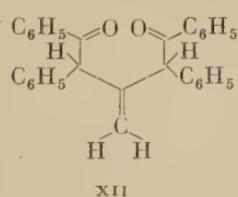
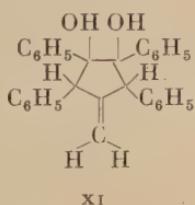
Spectre U. V. (éthanol) : $\lambda_{\text{max}} (\log \varepsilon_{\text{max}}) : 2510 (4,5)$.

Masse moléculaire : cryoscopie dans le benzène ($K = 5,07$), 0,164 g de produit dans 8,78 g de benzène. $\Delta\theta = 0,23^\circ$; M tr. = 411 (M calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2 = 402,4$).

CHAPITRE II

Méthyl-3 tétraphényl-1,2,4,5 pentène-2 dione-1,5.

L'ouverture oxydante par le tétracétate de plomb du méthylène-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentènediol-3,4, XI, nous avait conduits (9) à un produit pour lequel, du fait même de



(9) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, C. R., 1958, 246, 1640.

son obtention, nous avions proposé la structure, XII (didésyléthylène).

Mais, ultérieurement, l'examen du spectre I. R. enregistré avec un spectrographe dispersif montrait que la bande carbonyle est en fait dédoublée (1686 cm^{-1} et 1675 cm^{-1}). Il s'agit donc d'une molécule dissymétrique et on peut penser à un isomère de XII, tel que la méthyl-3 téraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5, XIII, provenant de la migration de la double liaison dans la chaîne pentacarbonée. Cette hypothèse a reçu une première confirmation par la présence dans le spectre d'absorption infrarouge pris en solution dans le tétrachlorure de carbone de deux bandes à 1450 cm^{-1} et 1378 cm^{-1} qu'on peut attribuer à un méthyle. Une deuxième confirmation est apportée par un décompte des protons par un spectre de résonance magnétique nucléaire (deutérochloroforme, étalon : tétraméthylsilane) et qui a donné comme résultats :

- une bande correspondant à 20 protons identiques substituant des phényles ;

- une bande correspondant à 3 protons identiques d'un groupe CH_3 ;

- une bande correspondant à 1 proton isolé mais dont il était plus difficile de préciser la nature : hydrogène tertiaire (formule XIII) ou hydrogène énolique (formule XIV).

Cette dernière possibilité est écartée par l'absence dans le spectre d'absorption infrarouge de bandes dans la région $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, où se situent les vibrations des fonctions OH, excluant ainsi une structure cétoénolique comme XIV.

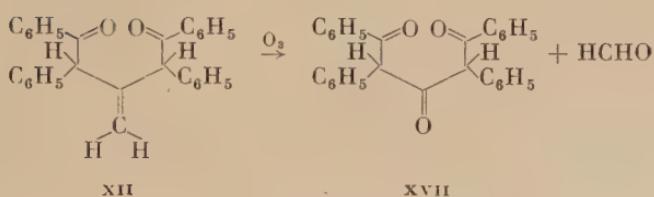
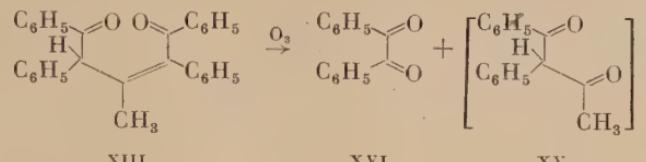
L'examen du spectre d'absorption dans l'ultraviolet n'apporte pas de renseignements supplémentaires. Ce spectre est en effet pratiquement superposable à celui de la téraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5, IV, et les observations faites au chapitre précédent restent valables (voir p. 1143).

Il n'a pas été possible par l'étude des propriétés chimiques de la pentènedione, XIII, d'obtenir une confirmation de sa structure. Il convient, en effet, de remarquer que la plupart des réactions du produit, XIII, bien qu'elles soient celles d'une pentènedione, n'apportent pas de renseignements permettant un choix entre les formules XII et XIII, puisqu'on peut toujours suspecter le réactif agissant sur XII, de provoquer une migration préliminaire de la double liaison conduisant à XIII. Seule l'action de l'ozone, qui n'est généralement pas un agent isomérisant, semblait devoir être concluante et c'est par elle que nous commencerons.

I^o Action de l'ozone sur la pentènedione XIII.

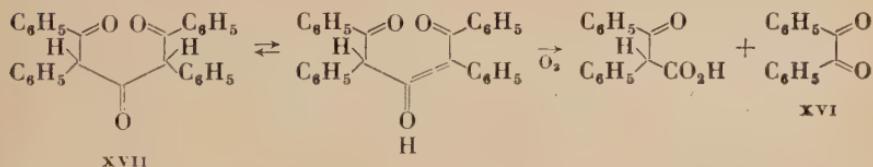
Elle conduit, à côté de résines, à du benzile, XVI, avec un rendement de 0,70 molécule de benzile par molécule de produit ozonisé. Dans l'hypothèse qu'il s'agit de la méthyltéraphénylpentène-

dione, XIII, le rendement en benzile devrait être théoriquement de 1 molécule. L'accord paraît donc assez satisfaisant, sans que l'on ait trop à s'étonner de ne pas isoler, à côté du benzile, l'acétyldésoxybenzoïne, XV, corps très facilement énolisable⁽¹⁰⁾ et que l'ozone doit dégrader :



Dans l'autre hypothèse, celle du didésyléthylène, XII, l'ozonolyse devrait conduire à côté de formaldéhyde, à la tricétone, XVII. Or la formation de formaldéhyde n'a pas pu être mise en évidence, ce qui infirme cette deuxième hypothèse.

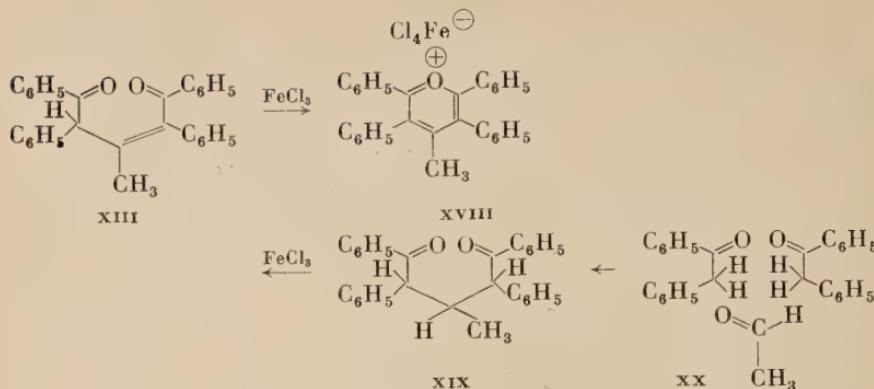
On peut toutefois objecter que l'absence de formaldéhyde n'a évidemment qu'un caractère négatif et que la tricétone, XVII, formée dans l'ozonolyse de XII, peut elle-même réagir à l'ozone sous sa forme énolique pour donner du benzile toujours avec un rendement de 1 molécule de benzile par molécule de corps ozonisé :



2^o Action du chlorure ferrique sur la pentènedione XIII.

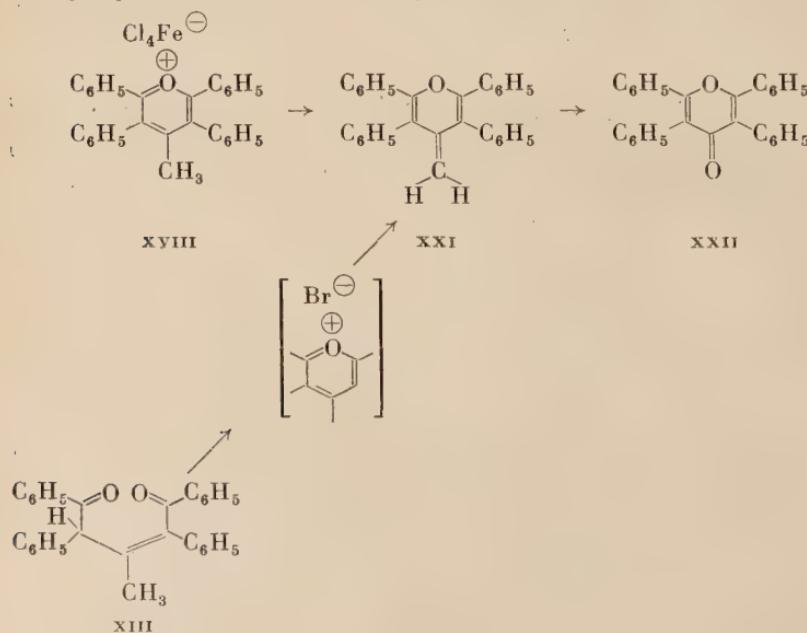
Par action du chlorure ferrique la pentènedione, XIII, conduit, comme on pouvait s'y attendre, d'après les résultats exposés au précédent chapitre, au chloroferrate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium, XVIII.

⁽¹⁰⁾ H. O. HOUSE et D. J. REIF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6525.



La structure de ce sel de pyrylium a été confirmée par une synthèse comparable à celle du chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I. Le premier stade consiste en la condensation de la désoxybenzoïne, XX, et de l'acétaldéhyde dans la potasse méthylique. La pentanedione résultante, XIX, est ensuite traitée par le chlorure ferrique qui agit comme déshydrogénant et déshydratant pour aboutir finalement au chloroferrate, XVIII.

Par hydrolyse du chloroferrate, XVIII, on pouvait espérer retrouver la pentanedione, XIII, dont la structure aurait alors été démontrée. En fait, tous les essais de solvolysé du chloroferrate, XVIII (solvants alcooliques ou aqueux en présence de bases faibles ou fortes) provoquent l'élimination de l'anion $\text{Cl}_4\text{Fe}^\ominus$ et d'un proton du groupe méthyle pour conduire au méthylènetétraphénylpyranne, XXI :



Le méthylènetétraphénylpyranne, **xxi**, est un corps pratiquement incolore dont les solutions sont sensibles à l'air et à la lumière. Il réagit facilement à froid avec le chlorure ferrique en solution acétique pour redonner le chloroferrate de pyrylium, **xviii**.

Ayant peu d'exemples⁽¹¹⁾ de réactions conduisant à des méthylène-pyrannes, nous avons cherché à confirmer la structure du produit, **xxi**, en le transformant en la téraphényl- γ pyrone, **xxii**, récemment décrite par Yates et Weisbach⁽¹²⁾. Cette transformation se fait avec un mauvais rendement (30 p. 100) par action de l'ozone, sans doute parce que la pyrone qui se forme est elle-même dégradée, mais le rendement dépasse 90 p. 100 quand on opère l'oxydation du méthylène exocyclique par le permanganate dans l'acétone. Les constantes physiques du produit obtenu dans cette oxydation (spectres d'absorption dans l'U. V. et l'I. R., point de fusion) concordent avec celles de la téraphénylpyrone décrite par Yates et Weisbach.

Le méthylèneepyranne, **xxi**, est obtenu directement à partir de la méthyltétraphénypentènedione, **xiii**, par dissolution de celle-ci dans l'acide acétique contenant un peu d'acide bromhydrique, puis neutralisation et extraction. On peut supposer que ce passage de la pentènedione au méthylèneepyranne se fait par l'intermédiaire du bromure de pyrylium, que nous n'avons pas cherché à mettre en évidence et qui subit la même réaction d'élimination que le chloroferrate, **xviii**.

3^o Action des alcalis sur la pentènedione **XIII**.

Une autre réaction de la pentènedione, **xiii**, est à mentionner. Cette dicétone se dissout dans la potasse méthylique avec une coloration rouge. Mais après quelques instants, un précipité cristallin se dépose tandis que diminue la coloration de la solution. Le produit incolore ainsi obtenu possède la même composition centésimale que la pentènedione de départ. Son spectre d'absorption U. V. est presque superposable à celui de la pentènedione **xiii**. Dans le spectre d'absorption I. R. relevé avec un spectrographe très dispersif on note deux bandes dans la région des carbonyles, l'une vers 1 660 l'autre vers 1 672 cm^{-1} et deux bandes dans la région des méthyles, l'une à 1 450 cm^{-1} , l'autre à 1 380 cm^{-1} . Comme, par ailleurs, il n'apparaît pas de bandes dans la région des OH, on peut penser que le produit examiné est un isomère éthylénique de la pentènedione, **xiii**, ce que confirme le spectre de R. M. N. Il présente les mêmes propriétés que la pentènedione, **xiii** : il réagit assez lentement à chaud avec le chlorure ferrique pour conduire au chloro-

⁽¹¹⁾ K. DIMROTH, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 335.

⁽¹²⁾ P. YATES et J. A. WEISBACH, *Chem. and Ind.*, 1957, 1482.

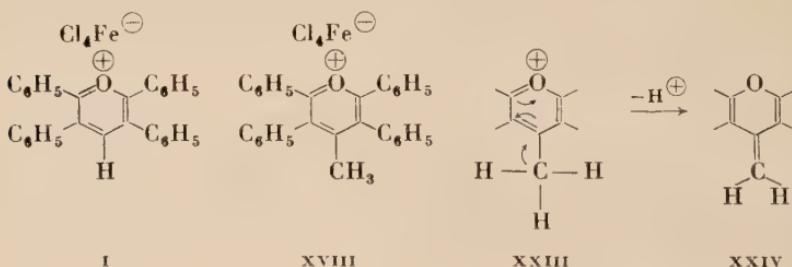
ferrate de méthyltétraphénylpyrylium, XVIII ; il réagit aussi avec l'acide acétique contenant de l'acide bromhydrique, mais plus lentement que la pentènedione, XIII, pour donner le méthylénététraphénylpyranne, XXI.

4° Discussion des résultats.

Nous proposons la structure d'une pentènedione, XIII, pour le produit résultant de l'ouverture oxydante du méthylène tétraphénylcyclopentanediol, XI. La formule XIII rend compte des propriétés observées et notamment de l'action de l'ozone. Enfin, elle seule s'accorde bien avec les résultats des mesures physiques : spectre infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

Il reste un point à souligner : avec le chloroferrate de tétraphénylpyrylium, I, le traitement par l'eau ou les alcools donne lieu à une solvolysé conduisant à l'ouverture du cycle pyrylium, mais le même traitement appliqué au chloroferrate de méthyltétraphénylpyrylium, XVIII, provoque une élimination intéressant uniquement l'anion $\text{Cl}_4\text{Fe}^\ominus$ et un des protons du groupe méthyle.

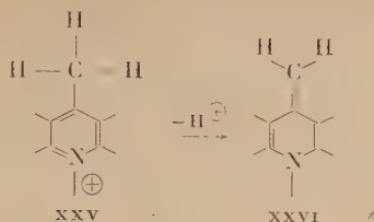
Que la réaction d'élimination prenne le pas, dans le deuxième cas, sur la réaction de substitution implique un caractère acide très prononcé des protons du méthyle, XXIII \rightarrow XXIV, ce que l'on peut



expliquer par l'aptitude du cycle pyrylium à jouer le rôle d'accepteur d'électrons. Dilthey avait déjà remarqué la réactivité des méthyles substituants en α et γ les cycles pyrylium⁽¹³⁾. Et on retrouve la même propriété chez les sels des α - et γ -méthylpyrylium, XXV, avec passage aux méthylénedithiopyridines correspondantes, XXVI⁽¹⁴⁾ :

⁽¹³⁾ W. DILTHEY et J. FISCHER, *Ber.*, 1924, **57**, 1653.

⁽¹⁴⁾ E. H. RODD, *Chemistry of carbon compounds*, vol. IV_A, p. 528, Elsevier, Amsterdam, 1957.



Partie expérimentale.

Méthyl-3 tétraphényl-1,2,4,5 pentènedione-1,5, XIII, C₃₀H₂₄O₂ (9).

— A une solution de 20 mg de méthylène-1 tétraphényl-2,3,4,5 cyclopentanediol-3,4, XI, dans 2 à 3 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 25 mg de tétracétate de plomb et 40 mg de CO₃K₂ anhydre, puis on agite pendant une heure. La liqueur benzinique est alors décantée. Après évaporation sous vide à température ambiante, le résidu est lavé avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Rdt : 17 mg (85 p. 100). Bâtonnets F_{inst} : 128°-129° ; légèrement solubles dans les solvants usuels ; purifié par dissolution dans l'éther puis évaporation à température ordinaire et lavage.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,13 ; H, 5,81. Tr. : C, 86,29 ; H, 5,68 ; H mobile, 0,0.

Spectre U. V. (alcool) : λ_{max} Å log ε_{max} (log ε_{max}) : 2 475 (4,5), 3 350 (2,8).

Spectre I. R. (CCl₄) : bandes à 1 378 cm⁻¹, 1 449 cm⁻¹, 1 456 cm⁻¹, 1 675 cm⁻¹, 1 686 cm⁻¹.

ACTION DES ACIDES. — On dissout 0,1 g de la pentènedione, XIII, dans 1 cm³ d'acide acétique contenant 8 p. 100 en poids de BrH. La solution devient jaune-vert. On porte quelques minutes à 100°. On neutralise, puis extrait à l'éther. On obtient 0,08 g (80 p. 100) de méthylénétetraphénylpyranne, XXI.

ACTION DE Cl₃Fe. — On dissout 0,1 g de la pentènedione, XIII, dans 1 cm³ d'acide acétique. On porte à 100° et on ajoute 0,1 g de Cl₃Fe par petites portions. On observe la formation d'un précipité jaune-vert. On essore et on lave à l'acide acétique. On obtient 0,12 g (80 p. 100) de chloroferrate de méthylénétetraphénylpyrylium, XVIII.

ACTION DES ALCALIS. — On dissout 0,1 g de la pentènedione, XIII, dans 0,5 cm³ d'une solution à 10 p. 100 de potasse dans le méthanol. La coloration rouge-violet intense qui apparaît, s'atténue progressivement en quelques heures, tandis que se déposent des cristaux incolores. F_{inst} : 160°. Ce nouveau corps est moins soluble que la

pentènedione initiale et donne avec la potasse méthanolique une coloration moins prononcée. Rdt : 0,09 g (90 p. 100).

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{24}O_2$ p. 100 : C, 86,13 ; H, 5,81. — Tr. : C, 86,23 ; H, 5,69 ; H mobile, 0,0.

Spectre U. V. (alcool) : $\lambda_{\text{max}} \text{ Å}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$) : 2 475 (4,5), 3 250 (2,8).

Spectre I. R. (C_{Cl}₄) : bandes à 1 379 cm⁻¹, 1 451 cm⁻¹, 1 634 cm⁻¹, 1 675 cm⁻¹.

— 0,1 g du corps, F_{inst} : 160°, est dissous dans 1 cm³ d'acide acétique maintenu vers 100°. On ajoute 0,1 g de Cl₃Fe et on observe la formation d'un précipité jaune-vert de chloroferrate de méthyltéraphénylpyrylium, XVIII. Rdt : 0,11 g, 75 p. 100.

— 0,1 g du corps, F_{inst} : 160°, est dissous dans 1 cm³ d'acide acétique contenant 8 p. 100 en poids de BrH. On porte quelques minutes à 100°. La solution se colore en jaune-vert. On neutralise puis extrait à l'éther. On obtient 0,08 g (80 p. 100) de méthylène téraphénylpyranne, XXI.

ACTION DE L'OZONE. — On fait barboter un courant d'oxygène ozonisé dans une solution de 0,2 g de la méthyltéraphénylpentènedione, XIII, dans 20 cm³ d'acétate d'éthyle refroidi à 0°. Les gaz ayant traversé le mélange à ozoniser barbotent dans deux flacons laveurs contenant une solution alcoolique de dimédone.

Quand la réaction est terminée on lave à l'eau une ou deux fois la solution d'acétate d'éthyle et on joint les fractions aqueuses aux solutions de dimédone. Aucune précipitation n'a été observée dans ces liqueurs même par concentration poussée.

On évapore l'acétate d'éthyle et on reprend par l'éther. On obtient — à côté de résines — 0,07 g de benzile. Une chromatographie sur alumine des résines n'a conduit à aucun produit cristallisé. Le benzile a été caractérisé par la comparaison de son spectre I. R. avec un échantillon authentique, et par sa transformation en diphenylquinoxaline par action de l'*o*-phénylénediamine :

On traite 0,09 g de benzile par 0,05 g d'*o*-phénylénediamine dans 1 cm³ d'acide acétique. On abandonne 24 heures et on lave le précipité abondant à l'éther-éther de pétrole. Rdt : 112 mg (94 p. 100), F_{inst} : 124°-126°. Traité dans les mêmes conditions, 0,03 g du produit récupéré dans l'ozonolyse a conduit à 0,033 g de diphenylquinoxaline F_{inst} : 124°-126° identique au produit précédent.

Méthyl-3 téraphényl-1,2,4,5 pentanedione-1,5, XIX, C₃₀H₂₆O₂. — On introduit dans un tube 1 g de désoxybenzoïne, XX, 3 cm³ de méthanol, 0,14 cm³ d'acétaldéhyde fraîchement distillé et 2,8 cm³ d'une solution de potasse dans le méthanol (10 g de potasse dans

100 cm³ de méthanol). La solution devient jaune-orangé. On scelle le tube et on l'agit pendant une semaine. La solution orangée se décolore lentement tandis qu'apparaît un précipité cristallin. Le corps incolore obtenu est lavé plusieurs fois au méthanol. F_{inst} : 148°. Rdt : 0,47 g, 44 p. 100.

Anal. : Calc. pour C₃₀H₂₆O₂ p. 100 : C, 86,09 ; H, 6,26. — Tr. : C, 86,21 ; H, 6,15.

Spectre U. V. : λ_{max} 2 475 ; log ε_{max} : 4,5.

Spectre I. R. — bande large vers 1 680 cm⁻¹, bandes à 1 600 cm⁻¹ et 1 580 cm⁻¹.

Tétrachloroferrate de méthyl-4 téraphényl-2,3,5,6 pyrylium, XVIII, C₃₀H₂₃OCl₄Fe. — On dissout 0,3 g de méthyltéraphénylpentanédione, xix, dans 3 cm³ d'acide acétique. On porte à 100° et on ajoute en 10 minutes, par petites fractions, 0,3 g de Cl₃Fe. On observe la formation d'un précipité jaune-vert qui devient abondant par refroidissement. On lave deux ou trois fois avec un peu d'acide acétique. Rdt : 0,32 g, 75 p. 100, F_{inst} : 224° (acide acétique).

Anal. : Calc. pour C₃₀H₂₃OCl₄Fe p. 100 : C, 60,33 ; H, 3,88 ; Cl, 23,75 ; Fe, 9,35. — Tr. : C, 60,04 ; H, 4,06 ; Cl, 23,57 ; Fe, 9,35.

Le chloroferrate de méthyltéraphénylpypylium est obtenu avec un bon rendement (80 p. 100) en traitant la méthyltéraphénylpenténédione, xiii, ou le méthylène-4 téraphényl-2,3,5,6 pyranne, xxI, par le chlorure ferrique suivant la technique indiquée plus haut.

Méthylène-4 téraphényl-2,3,5,6 pyranne, XXI, C₃₀H₂₂O. — On dissout 0,3 g du chloroferrate de méthyltéraphénylpypylium, xviii, dans le minimum de térahydrofurane. On ajoute 20 cm³ d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate. On extrait à l'éther. On lave la solution éthérée et on évapore. On obtient un produit pratiquement incolore, F_{inst} : 228°-230°. Rdt : 0,2 g, 80 p. 100. Ses solutions dans le benzène, l'éther sont peu stables et s'altèrent très rapidement à l'air et à la lumière.

Anal. : Calc. pour C₃₀H₂₂O p. 100 : C, 90,42 ; H, 5,59. — Tr. : C, 90,32 ; H, 5,9.

On obtient le même méthylènepyranne, xxI, en traitant la méthyltéraphénylpenténédione, xiii, par l'acide acétique contenant un peu d'acide bromhydrique. Rdt : 80 p. 100.

ACTION DE Cl₃Fe. — On dissout 0,1 g de méthylénétéraphénylpypyranne, xxI, dans 0,5 cm³ d'acide acétique et on ajoute par petites

fractions 0,1 g de chlorure ferrique. On observe la formation d'un précipité jaune-vert de chloroferrate, XVIII, identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange. Rdt : 0,11 g, 75 p. 100.

Spectre U. V. (éthanol) : λ_{max} Å (log ϵ_{max}) ; 2 450 (4,99) ; 3 050 (4,10).

Spectre I. R. (nujol) : bandes à 1 650 cm^{-1} ; 1 110 cm^{-1} .

Tétraphényl-2,3,5,6 pyrone-4, XXII, $C_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (12). — On porte 20 minutes au reflux, 0,1 g de méthylèneypyranne, XXI, dans l'acétone en présence de permanganate. On filtre le précipité brun de MnO_2 et on évapore la solution. Le résidu est repris par l'éther et on obtient 0,09 g de tétraphénylpyrone, XXII, identifiée avec le produit décrit (12) par ses constantes physiques : F_{inst} : 288° ; spectre U. V. : λ_{max} : 2 700 Å, log ϵ : 4,3 ; spectre infrarouge : bandes à 6,14 μ , 6,20 μ , 6,26 μ , 6,34 μ .

La tétraphénylpyrone, XXII, est obtenue aussi dans l'ozonolyse du méthylèneypyranne, XXI : on fait barboter un courant d'oxygène ozonisé dans une solution de 0,1 g de méthylèneypyranne, XXI, dans 10 cm^3 d'acétate d'éthyle refroidi à 0°. La réaction est arrêtée quand est passée une quantité d'ozone correspondant à 20 fois la quantité théorique. On évapore l'acétate d'éthyle. On reprend par l'éther ordinaire la résine obtenue et on obtient 0,03 g (Rdt : 30 p. 100) de tétraphénylpyrone F_{inst} : 288°. La formation de formaldéhyde n'a pas pu être mise en évidence dans cette réaction.

(*Laboratoire de Chimie Organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5^e*).

OXYDATION ET AUTOXYDATION DES ARYLAMINO-9 ANTHRACÈNES (*)

Par GEORGES CAUQUIS

INTRODUCTION

M. Jean Rigaudy a montré récemment, avec son collaborateur Izoret (¹), que les mésanthranylaminés primaires I ($R = H$ et C_6H_5) (voir tableau de formules, p. 1164) réagissent avec l'oxygène pour donner naissance aux hydroperoxydes II ($R = H$ et C_6H_5). Dans le cas de l'anthranylamine simple ($R = H$), l'hydroperoxyde secondaire obtenu perd spontanément une molécule d'eau en se transformant en anthraquinone monoimine III.

Le présent travail avait pour objet initial de compléter ces recherches par l'étude du comportement à l'oxygène des anthranylaminés secondaires arylées IV ($R = H$ et C_6H_5) portant divers groupements R' en para sur l'aryle et de mettre ainsi en évidence un éventuel effet de substituants sur la réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

Pour préparer ces arylamino-9 anthracènes, trois modes différents de condensation des anilines *p*-substituées $R' - C_6H_4 - NH_2$ ont été mis en œuvre selon la nature du reste R' .

a) Condensation de $R' - C_6H_4 - NH_2$ sur l'anthrone ou la phénylanthrone selon un procédé qui avait déjà été utilisé par Padova (²) pour préparer le phénylamino-9 anthracène et les α - et β -naphtylamino-9 anthracènes. Il m'a été possible de constater la nécessité d'une catalyse acide pour réaliser ce type de condensation, fait qui avait échappé à cet auteur.

b) Condensation de l'amine $R' - C_6H_4 - NH_2$ sur le dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracène, réaction qui fut utilisée par de Barry Barnett et ses collaborateurs (³) pour préparer certaines amines de la série de l'anthracène ($R = H$).

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 27 mai 1959 devant la Commission d'examen.

(¹) J. RIGAUDY et G. IZORET, *C. R.*, 1954, **238**, 824.

(²) R. PADOVA, *Ann. de Chimie*, 1910, **19**, 418.

(³) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1925, **44**, p. 217.

c) Condensation sur les anthranylamines primaires I ($R = H$ et C_6H_5). C'est devant l'impossibilité d'atteindre certains arylamino-9 anthracènes par les méthodes précédentes que j'ai utilisé ce troisième type de condensation qui avait été généralisé en série naphtalénique par Knœvenagel (4), mais qui n'avait jamais été utilisé en série anthracénique.

L'usage de ces trois méthodes a permis de réaliser la synthèse de dix phénylamino-9 anthracènes diversement substitués en para :

Série de l'anthracène : $R = H$; $R' = H, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2, CO_2CH_3, NO_2$.

Série du phénylanthracène : $R = C_6H_5$; $R' = H, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$.

α - et la β -naphtylantranlyamine ont également été préparées.

Il importait de démontrer que les composés ainsi obtenus avaient effectivement la structure des anthranylamines secondaires IV. Padova avait en effet indiqué que les procédés classiques ne convenaient pas pour acétyler ces amines secondaires. Ce fait, joint à la faible basicité de ces composés, l'avait même conduit à faire quelques réserves sur leur structure. Enfin, on ne pouvait rejeter *a priori* la structure isomère des imines d'anthrone V.

Je me suis donc attaché à montrer que les composés dont j'ai effectué la synthèse présentent les propriétés de la fonction amine. En particulier, après avoir constaté de nouveau l'échec des moyens d'acétylation habituels, j'ai préparé les dérivés acétylés à l'aide du cétène, avec peine, il est vrai.

Par ailleurs, des considérations de spectre d'absorption ultraviolette me confirmèrent dans l'opinion que le noyau anthracénique de ces produits présente bien la structure entièrement aromatique des amines IV.

Pour en venir au comportement à l'oxygène des arylamino-9 anthracènes, j'ai pu constater que certaines de ces amines s'autoxydent, tout comme les anthranylamines primaires I. Dans la série du phénylanthracène, il est possible d'isoler les hydroperoxydes VI ($R = C_6H_5$), produits primaires de cette autoxydation; par contre, dans la série de l'anthracène, les hydroperoxydes secondaires VI ($R = H$) se déshydratent spontanément et l'on obtient directement des quinones imines VII.

Un effet particulièrement net de substituants a été mis en évidence à propos des amines qui s'autoxydent : l'aptitude à l'autoxydation dépend en effet essentiellement de la nature des restes R et R'. Si, en outre, on compare la réactivité vis-à-vis de l'oxygène des deux phénylamino-9 anthracènes non substitués sur le groupe phénylamino IV

(*) E. KNOEVENAGEL, *J. prakt. Chem.*, 1914, 89 [2], 1.

($R' = H$, $R = H$ et C_6H_5) à celle des amines primaires correspondantes ($R = H$ et C_6H_5) étudiées par Rigaudy et Izoret, on constate que l'autoxydabilité des diverses anthranylaminés, primaires ou secondaires, est soumise aux trois effets structuraux suivants :

a) L'introduction d'un phényle à l'azote supprime à peu près complètement cette autoxydabilité ;

b) La réactivité à l'oxygène est rétablie si on fixe en para sur ce phényle des groupements R' donneurs d'électrons. Au contraire, toute sensibilité à l'oxygène disparaît si les substituants R' sont accepteurs d'électrons ;

c) La présence d'un phényle sur le sommet 10 du noyau anthracénique diminue également l'autoxydabilité des anthranylaminés tant primaires que secondaires.

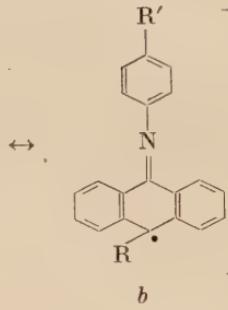
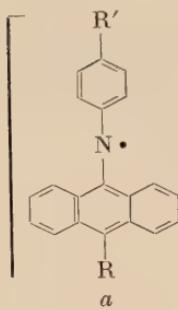
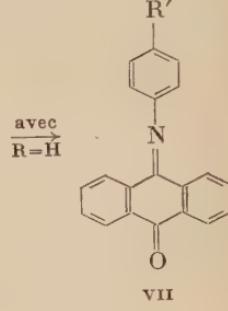
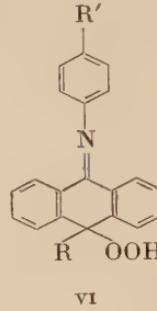
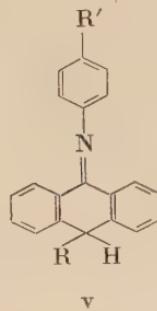
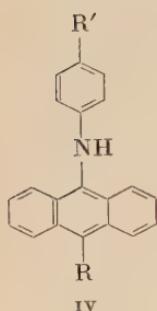
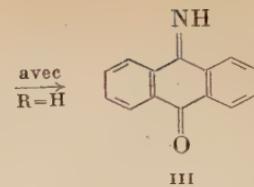
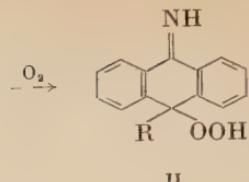
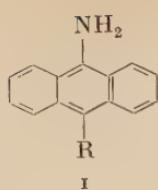
Bien que ces trois sortes d'influences structurales soient suffisamment accentuées pour être décelées par de simples observations qualitatives, les résultats ont été précisés en traçant les courbes de vitesse d'absorption de l'oxygène par les solutions d'anthranylaminés. Cette technique a permis de montrer également que l'autoxydation de ces amines est ralentie par la présence de traces de certains composés anti-oxygène et qu'elle est accélérée par les initiateurs radicaliques. Il est donc probable que cette autoxydation des amines anthracéniques en phase liquide s'effectue par un mécanisme radicalique en chaînes, tout comme celle des aldéhydes et des oléfines. J'ai cherché à expliquer dans le cadre d'un tel mécanisme, l'effet des substituants R et R' .

Les radicaux qui interviennent dans les chaînes d'autoxydation sont vraisemblablement les radicaux VIII qui résultent d'une scission homolytique de la liaison N — H. En fait, ces intermédiaires radicaliques sont des hybrides de résonance dont les deux principales formules-limites sont une forme *a*, du type diarylazote, et une forme *b* qui a le caractère d'un diphenylméthyle ou d'un triphénylméthyle selon qu'ils proviennent d'une amine de la série de l'anthracène ou d'une amine de la série du phénylanthracène.

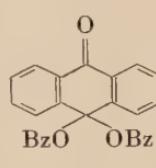
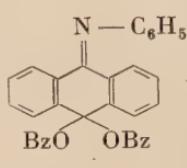
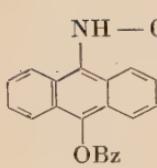
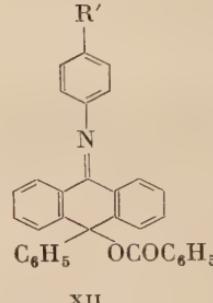
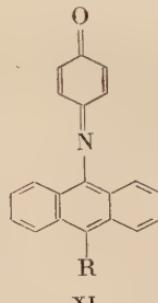
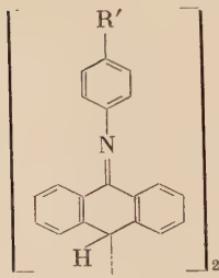
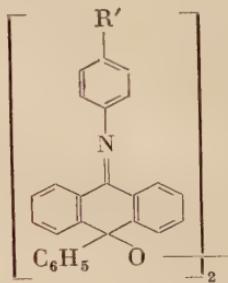
L'obtention des hydroperoxydes VI, ou de leurs produits de déshydratation, les quinones imines VII, suppose que ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène comme des radicaux au carbone, suivant VIII *b*. En particulier, ceux de la série du phénylanthracène, préparés en solutions de concentration importante doivent réagir avec l'oxygène pour donner les peroxydes symétriques IX, tout comme le font les triphénylméthyles.

Or, Julian et ses collaborateurs (5) ont préparé un de ces radicaux de la série phénylée, à savoir celui qui correspond à l'amine non substi-

(*) P. L. JULIAN, W. COLE et R. SCHROEDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2368.



VIII

 $Bz = COC_6H_5$

tuée sur le groupe phénylamino, IV ($R = C_6H_5$, $R' = H$), et ce radical n'ayant conduit, entre leurs mains, à aucun composé d'autoxydation défini, ces auteurs ont conclu qu'il ne pouvait réagir que sous la forme diarylazote *a*.

Il importait donc d'étudier d'autres réactions de formation de ces radicaux. Pour ce faire, j'ai soumis en premier lieu les amines IV à un réactif classique de formation des diarylazotes, le permanganate de potassium acétone. La réaction étant effectuée en présence d'air, on isole effectivement à partir des amines de la série du phénylanthracène les peroxydes symétriques IX. Ce résultat confirme que les radicaux VIII ($R = C_6H_5$) peuvent réagir à l'oxygène sous la forme triphénylméthyllique VIII *b*. Dans la série de l'antracène, ce sont encore des modes de réaction ne faisant intervenir que la forme radicalique au carbone qui ont été mis en évidence. L'action de divers oxydants conduit en effet à des mélanges dont on peut extraire les composés X, provenant du doublement des radicaux VIII *b* ($R = H$), et les quinones imines VII, produits d'oxydation des mêmes formes radicaliques.

Dans les deux séries, les amines *p*-substituées par le groupe $N(CH_3)_2$ réagissent de façon particulière avec les oxydants du fait de la présence simultanée dans la molécule de deux fonctions amine. Par action du ferricyanure de potassium en milieu alcalin, on peut même réaliser l'élimination du groupe diméthylamino et isoler les N-(anthranyl-9) benzoquinones monoimines XI.

Cette étude de l'oxydation des arylamino-9 anthracènes a été complétée par celle de leur réaction avec le peroxyde de benzoyle. L'action des peroxydes d'acyles sur les amines a fait l'objet de nombreuses publications et son mécanisme n'est pas encore complètement élucidé. Toutefois, étant donnés les divers modes de réaction, théoriquement prévisibles, que pouvaient présenter les anthranylaminés secondaires, il a paru digne d'intérêt d'effectuer quelques essais dans ce domaine.

Lorsque l'on fait réagir à la température ordinaire un excès de peroxyde de benzoyle sur les anthranylaminés secondaires de la série du phénylanthracène, on isole les benzoates de carbinols XII, provenant de la fixation d'un seul reste benzyloxyde C_6H_5COO sur la molécule d'amine. De même, lorsque l'on oppose une seule molécule de peroxyde à une molécule d'amine de la série de l'antracène, on obtient les benzoates de phénylaminoanthranols XIII qui résultent également de la fixation d'un seul reste benzyloxyde. Dans ce dernier cas, le rendement en benzoate et la vitesse de la réaction varient peu avec la nature du substituant R'. Par contre, lorsque la réaction est conduite en opposant deux molécules de peroxyde à une molécule d'amine, le résultat dépend essentiellement du substituant R'. Avec l'amine *p*-nitrée ($R' = NO_2$), la réaction se limite de nouveau à la formation du benzoate XIII que l'on isole souillé de l'excès de peroxyde. Au contraire,

l'amine non substituée ($R' = H$) donne naissance à un composé nouveau qui provient de la fixation de deux restes benzoxyloxe sur sa molécule, et qui est l'acylal d'anthraquinone imine XIV. Quant à l'amine *p*-méthoxylée ($R' = OCH_3$), elle réagit rapidement avec deux molécules de peroxyde sans qu'il soit possible d'isoler de produit défini dans le milieu réactionnel. J'ai tenté de fournir une explication à ces différences de modes de réaction.

L'hydrolyse acide ménagée de l'acylal XIV conduit au composé dibenzoxyloxylé XV qui est, à ma connaissance, le premier exemple de monoacylal de l'anthraquinone.

Ce travail sera présenté en trois chapitres :

Chapitre premier. — Préparation et propriétés des arylamino-9 anthracènes.

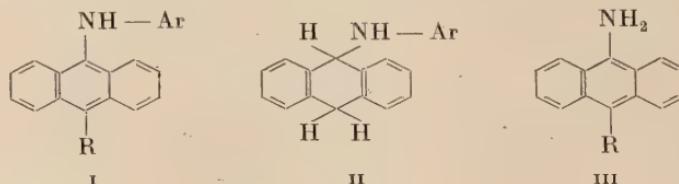
Chapitre II. — Autoxydation des phénylamino-9 anthracènes.

Chapitre III. — Action des oxydants et du peroxyde de benzoyle sur les phénylamino-9 anthracènes.

CHAPITRE PREMIER

Préparation et propriétés des arylamino-9 anthracènes.

Certains arylamino-9 anthracènes I ($R = H$) (*) étaient déjà décrits lorsque ce travail a été entrepris. En 1910, Padova (2) avait préparé le phénylamino-9 anthracène I ($R = H$, Ar = C_6H_5), l' α -naphtylamino-9 anthracène I ($R = H$, Ar = α -naphtyle) et le β -naphtylamino-9 anthracène I ($R = H$, Ar = β -naphtyle) en condensant l'antranol sur les arylamines primaires correspondantes. Il étendait ainsi à la série anthracénique, le procédé qui avait permis à Merz et Weith (3) de préparer un certain nombre de naphtylamines secondaires par condensation des naphtols sur les amines aromatiques.



Toutefois, Padova ne put obtenir ni sels, ni dérivés benzoylés ou nitrosés de ces amines secondaires ; aussi fut-il conduit à mettre en doute leur structure.

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre.

(2) V. MERZ et W. WEITH, Ber., 1880, 13, 1298.

En 1921, de Barry Barnett et Cook (7) condensèrent sur diverses amines aromatiques primaires le sel obtenu par addition de pyridine au dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracène (dibromure d'anthracène). Ils préparèrent ainsi un certain nombre d'amines secondaires pour lesquelles ils proposèrent la structure dihydroanthracénique II. Dans un mémoire ultérieur, les mêmes auteurs (8) montrèrent que le dibromure d'anthracène réagit lui-même sur les arylamines pour donner des composés identiques à ceux qu'ils avaient obtenus à l'aide du sel bromé et qui furent alors identifiés aux arylamino-9 anthracènes I ($R = H$).

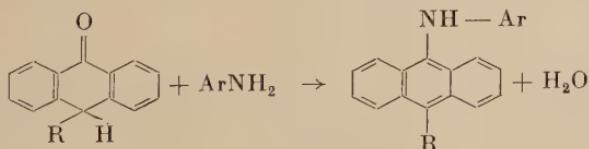
Quant aux arylamino-9 anthracènes substitués en position 10 du noyau anthracénique par un reste aryle ou alcoyle, il semble qu'ils n'aient fait l'objet d'aucune recherche : seule, l'amine primaire de la série du phényl-10 anthracène a été décrite. Il s'agit de la mésophényl-anthranylamine primaire III ($R = C_6H_5$), préparée par Rigaudy et Izoret (1), analogue phénylé de l'anthranylamine III ($R = H$), obtenue à plusieurs reprises (8) (9).

Dans ce premier chapitre, il sera tout d'abord exposé comment ont été réalisées les synthèses d'un certain nombre d'arylamino-9 anthracènes portant en position 10 un atome d'hydrogène ou le reste phényle $R = C_6H_5$. Ces synthèses ont fait appel aux deux réactions qui viennent d'être signalées ou à leur extension à des composés nouveaux. En outre, un troisième type de condensation qui n'avait jamais été utilisé en série anthracénique a permis d'obtenir certaines amines auxquelles les méthodes précédentes ne donnaient pas accès.

Dans un second paragraphe, il sera montré que les composés obtenus possèdent bien la structure des amines secondaires I ; une troisième partie sera plus spécialement consacrée à la préparation des dérivés acétylés correspondants.

§ I. — Préparations des arylamino-9 anthracènes (*).

Méthode A : CONDENSATION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR UNE ANTHRONE. — Par suite de la facilité d'obtention des matières premières, l'utilisation de la réaction décrite par Padova paraissait être la méthode de choix pour préparer les arylamino-9 anthracènes.



(7) E. DE BARRY BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 901.

(8) J. MEISENHEIMER et E. CONNERADE, *Ann. der Chemie*, 1904, 330, 165.

(9) P. D. BARTLETT et S. G. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1187.

(*) Une partie des résultats a été publiée dans une note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : J. RIGAUDY et G. CAUQUIS, *C. R.*, 1956, 242, 2964.

Il semblait en effet qu'il suffirait de condenser l'arylamine convenable sur l'anthrone ou, par extension, sur son analogue phénolé, la phényl-10 anthrone-9. En fait, cette réaction ne nous a permis de préparer que quelques arylamino-9 anthracènes, comme on le verra sur le tableau I.

TABLEAU I

R	R'	Méthode A	Méthode B	Méthode C
H	H	Réaction normale, rdt : 80 p. 100.	Réaction normale, rdt : 78 p. 100.	Réaction normale, rdt : 55 p. 100.
	CH ₃		Réaction normale, rdt : 98 p. 100.	
	OCH ₃	Réaction normale, rdt : 80 p. 100.	Réaction normale.	Réaction normale, rdt : 60 p. 100.
	N(CH ₃) ₂	Pas de condensation.	Sel azoté complexe.	Réaction normale, rdt : 55 p. 100.
	CO ₂ CH ₃		Réaction normale, rdt : 85 p. 100.	
	NO ₂	Pas de condensation.	Réaction normale, rdt : 95 p. 100.	
	Ar = α -naphtyle	Pas de condensation.	Réaction normale, rdt : 45 p. 100.	
C ₆ H ₅	Ar = β -naphtyle	Formation de di- β -naphthyl-amine.	Réaction normale, rdt : 85 p. 100.	
	H	Réaction normale, rdt : 72 p. 100.		Pas de condensation.
	CH ₃	Réaction normale, rdt : 77 p. 100.		
	OCH ₃	Réaction normale, rdt : 85 p. 100.		Pas de condensation.
	N(CH ₃) ₂	Pas de condensation.		Réaction normale, rdt : 70 p. 100.

Plusieurs essais infructueux nous montrèrent dès l'abord qu'aucune condensation n'avait lieu lorsque nous utilisions le mode opératoire décrit par Padova et qui consiste à chauffer vers 180° un mélange d'anthrone et d'arylamine. Par contre, la réaction pouvait être effectuée normalement en ajoutant au mélange une petite quantité de chlorhydrate de l'amine. Cette action catalytique du sel de l'amine est sans doute à rattacher au phénomène général de la catalyse par les acides, fréquemment mise en évidence dans les réactions de condensation du carbo-

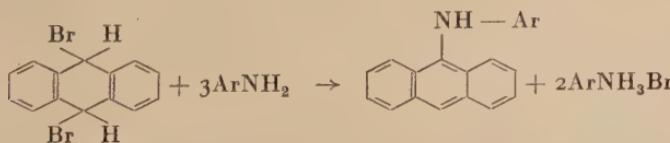
nyle (10). Notre observation corroborait celle de Merz et Weith (6) qui constatèrent que la condensation des naphtols sur les arylamines ne s'effectue qu'en présence de catalyseurs acides.

Nous avons pu ainsi préparer de nouveau le phénylamino-9 anthracène IV ($R = R' = H$) déjà décrit par Padova et, pour la première fois par cette méthode, les amines *p*-méthylée et *p*-méthoxylée IV ($R = H$, $R' = CH_3$ et OCH_3), en effectuant la condensation de l'anthrone avec la *p*-toluidine et la *p*-anisidine. Depuis la publication de ces résultats, Billman et Tai (11) ont également obtenu par ce procédé le phénylamino-9 anthracène et son dérivé *p*-méthoxylé en catalysant les condensations par l'acide bromhydrique.

A partir de la phénylanthrone, nous avons préparé, de la même façon, les trois amines analogues de la série phénylée IV ($R = C_6H_5$, $R' = H, CH_3$ et OCH_3) avec des rendements pouvant atteindre 85 p. 100.

En réalité, seules l'aniline, la *p*-toluidine et la *p*-anisidine ont présenté des réactions de condensation normales. Au contraire, la *p*-nitraniline, l' α - et la β -naphtylamine ne pouvaient être condensées (*). Cette différence de comportement est probablement due à une diminution de la densité électronique sur l'atome d'azote dans ces trois derniers cas. Elle serait alors à rapprocher du fait que ces trois dernières bases ont des pK_B beaucoup plus élevés que les amines ayant participé à des condensations normales. La N-diméthylparaphénylénediamine ne fournit pas non plus de produit de condensation avec l'anthrone ; mais il est vraisemblable que c'est pour une autre raison : alors que les trois amines précédentes qui ne se condensent pas sont retrouvées inchangées après leur chauffage avec l'anthrone, cette diamine est décomposée en divers produits très résineux.

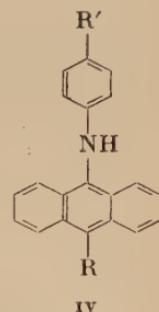
Méthode B : CONDENSATION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR LE DIBROMO-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNE. — La condensation du dibromure d'anthracène sur une arylamine primaire, selon de Barry Barnett et coll., nous a permis de préparer la plupart des arylamino-anthracènes I ($R = H$) que la méthode de Padova ne permettait pas d'atteindre.



(10) E. R. ALEXANDER, *Principles of ionic organic reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1950, p. 156.

(11) J. H. BILLMAN et K. M. TAI, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 535.

(*). Bien que Padova (2) semble avoir réussi à effectuer la condensation avec l' α - et la β -naphtylamine.

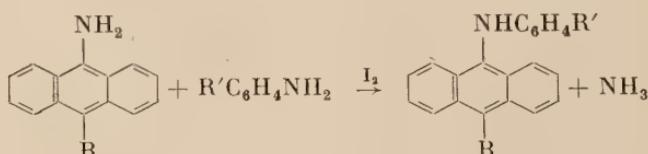


La *p*-nitraniline, l' α - et la β -naphtylamine participent en effet à des réactions normales de condensation avec des rendements pouvant atteindre 95 p. 100. Seules, les anilines substituées en para par les groupes $R' = N(CH_3)_2$ et $COOH$ fournissent des résultats anomaux. La *N*-diméthylparaphénylénediamine, qui comporte deux groupes aminés, conduit au bromhydrate d'un dérivé azoté complexe de l'anthracène.

L'acide *p*-aminobenzoïque se condense sur le dibromure d'anthracène en donnant naissance à un composé fournissant des analyses centésimales non reproductibles. Toutefois, avec son ester méthylique, la condensation se déroule normalement et on obtient le *p*-carbométhoxyphényl-amino-9 anthracène IV ($R = H$, $R' = CO_2CH_3$).

Méthode C : CONDENSATION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR L'AMINO-9 ANTHRACÈNE ET L'AMINO-9 PHÉNYL-10 ANTHRACÈNE. — La *N*-diméthylparaphénylénediamine ne peut donc pas participer aux deux types de condensations précédemment décrits. Il était par conséquent impossible de préparer ainsi le *p*-diméthylaminophényl-amino-9 anthracène IV [$R = H$, $R' = N(CH_3)_2$] et son analogue de la série phénylee IV [$R = C_6H_5$, $R' = N(CH_3)_2$]. Nous avons réalisé la synthèse de ces deux amines en faisant appel à une modification du procédé classique de préparation des diarylamines secondaires qui consiste à faire réagir deux amines primaires l'une sur l'autre en présence de catalyseurs convenables. E. Knœvenagel (4) a montré que l'on peut ainsi préparer les phénylnaphtylamines diversement substituées en chauffant les deux amines primaires correspondantes avec une trace d'iode.

La méthode n'avait pas été utilisée en série anthracénique. Cependant, des essais nous indiquèrent que l'amino-9 anthracène III ($R = H$) est capable de se condenser non seulement sur l'aniline et la *p*-anisidine, mais également sur la diméthylparaphénylénediamine, selon la réaction :

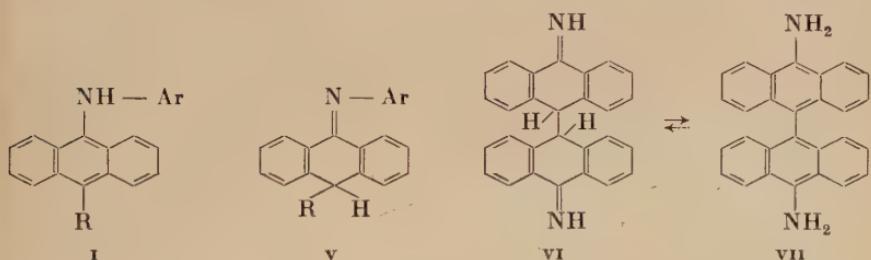


Au contraire, l'amino-9 phényl-10 anthracène III ($R = C_6H_5$) ne fournit pas de produit de condensation avec l'aniline et la *p*-anisidine. Mais, fort heureusement, il réagit normalement avec la diméthylparaphénylénediamine, à condition que l'opération soit effectuée sous un courant d'azote pour éviter l'autoxydation de la diamine.

§ 2. — Propriétés des arylamino-9 anthracènes.

Les arylamino-9 anthracènes sont en général des composés jaunes présentant une forte fluorescence verte en lumière ultra-violette, même à l'état solide.

En principe, tous ces corps peuvent présenter une tautométrie apparentée à celle du couple anthrone-anthranoïl. Il peut, en effet, leur correspondre un tautomère dihydroanthracénique **v** renfermant la fonction imine. Kaufler et Suchannek (12) ont supposé l'existence d'une telle tautométrie chez la mésanthranylamine elle-même **III** ($R = H$) pour expliquer certains modes de réaction, bien que le tautomère

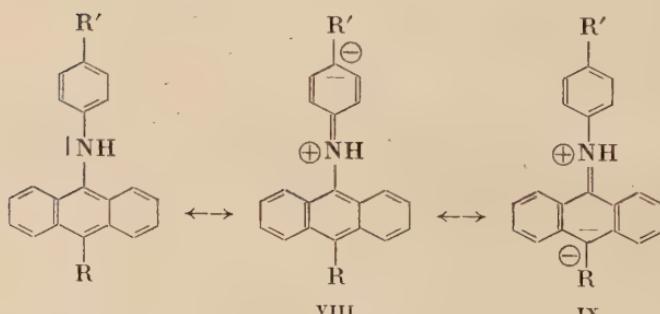
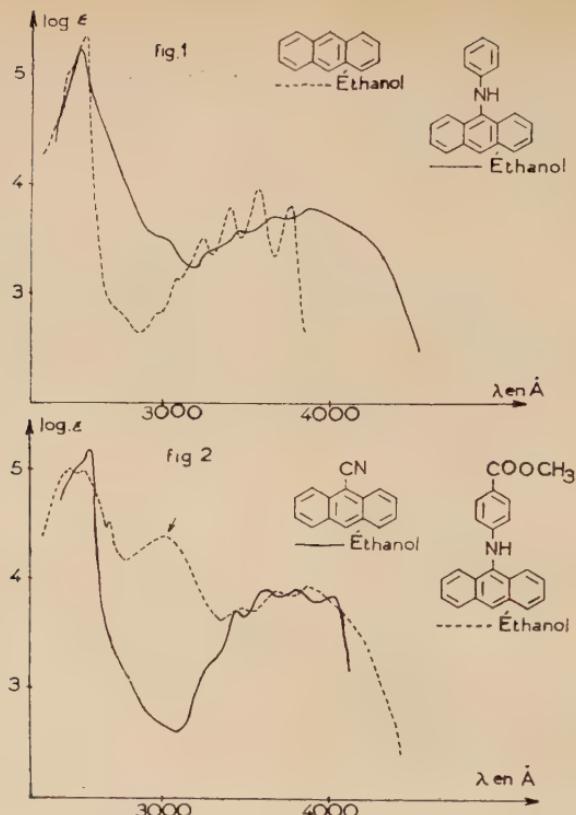


aminé ait seul été isolé. Il a même été possible à Meyer et Schlösser (13) d'obtenir les deux isomères dans un cas très voisin : celui de la dianthro-nediimine **VI** qui se transforme par chauffage prolongé en diamino-dianthranyle **VII**; c'est d'ailleurs cette dernière forme qui est la plus stable.

Un certain nombre de faits permettent de considérer que les composés dont nous avons fait la synthèse sont effectivement les amines secondaires **i**. Il faut signaler en premier lieu qu'il leur correspond des sels d'acides forts ; mais ce point ne constitue pas une preuve formelle en faveur d'une structure aminée puisque certaines imines fournissent également des dérivés salins. Les sels issus de nos composés sont d'ailleurs très instables et s'hydrolysent spontanément à l'air en régénérant la base. Ce résultat met en évidence une basicité réduite qui a pour origine une faible densité électronique au voisinage de l'atome d'azote. Si l'on retient la structure aminée **i**, cette délocalisation du doublet normalement porté par cet atome peut se traduire par l'écriture de formules limites **VIII** et **IX**.

(12) F. KAUFER et W. SUCHANNEK, *Ber.*, 1907, **40**, 518.

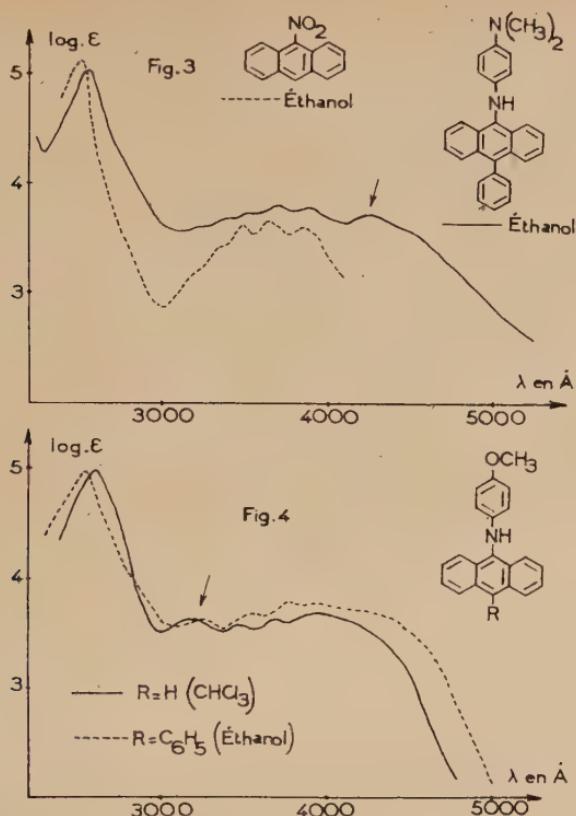
(13) K. H. MEYER et H. SCHLÖSSER, *Ber.*, 1913, **46**, 29.



Ce phénomène de résonance que l'on invoque également pour expliquer la basicité amoindrie des anilines (14), présente ici une importance d'autant plus grande que des formes limites à caractère dihydroanthracénique telles que IX possèdent probablement un grand poids dans la structure résonnante du système anthracénique (15).

(14) G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1955, p. 355.

(15) G. M. BADGER, *The structure and reactions of the aromatic compounds*, University Press, Cambridge, 1954, p. 44.



Un argument plus convaincant en faveur de la structure I réside sans doute dans la possibilité de préparer des dérivés N-acétylés. Un troisième paragraphe sera consacré à cette question.

Mais c'est la considération des spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible qui apporte les renseignements les plus intéressants sur la structure de ces composés. Ces spectres (fig. 1 à 4) possèdent, en effet, la forte bande d'absorption ($\log \epsilon$ voisin de 5) située à $250 \text{ m}\mu$ chez l'anthracène (fig. 1) et ses dérivés ne pouvant pas présenter de tautométrie transannulaire, comme le cyano-9 anthracène (fig. 2) (16) et le nitro-9 anthracène (fig. 3) (17). En outre, ils présentent entre $346 \text{ m}\mu$ et $396 \text{ m}\mu$ un ensemble de raies plus ou moins caractérisées correspondant à la structure fine qui s'étend de 300 à $380 \text{ m}\mu$ chez l'hydrocarbure. On observe donc, dans cette dernière partie des spectres, une atténuation de la structure fine et un effet bathochrome vraisemblablement dus à la conjugaison du groupement aminé avec le noyau aromatique (16). Tous ces spectres sont essentiellement différents des spectres des compo-

(16) R. N. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2127.

(17) R. N. JONES, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 353.

sés dihydroanthracéniques portant sur le sommet 9 une fonction imine substituée à l'azote par un aryle : nous verrons en effet plus loin que chez ces corps, on observe une bande à coefficient d'extinction relativement faible ($\log \epsilon \leq 4,3$) à $260 \text{ m}\mu$ et une large bande dénuée de structure fine entre 380 et $420 \text{ m}\mu$.

L'influence de certains des substituants R' sur l'aspect des spectres des phénylaminanthracènes **IV** correspondants appelle quelques remarques. La présence en para sur le phényle du reste $R' = \text{OCH}_3$ fait apparaître, aussi bien dans la série de l'anthracène que dans celle du phénylanthracène, une bande supplémentaire à $320 \text{ m}\mu$ (fig. 4) qui n'existe pas chez les composés non substitués. Nous verrons que cette bande, due sans doute à la conjugaison du méthoxyle avec le noyau anthracénique au travers du groupe phénylaminé, apparaît chez tous les dérivés de ces deux phénylaminanthracènes, à condition que le noyau central du système anthracénique possède la structure aromatique et que la fonction amine soit libre (fig. 5, § 3). Les substituants $R' = \text{COOCH}_3$ et $R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ sont de la même façon responsables de l'existence de bandes supplémentaires situées respectivement à 300 et $420 \text{ m}\mu$ (fig. 2 et 3).

Tous ces spectres présentent de plus deux propriétés importantes : ils ne subissent aucune modification quand on passe d'un solvant à un autre et ils ne se déforment pas au cours du temps (*). Ce sont là deux observations qui permettent de conclure que, si un équilibre existe entre les amines à structure aromatique vraie **I** et leurs isomères iminés **V**, à structure dihydroanthracénique, cet équilibre est complètement déplacé en faveur de la structure **I** ou bien trop lent à s'établir pour que l'on puisse le mettre en évidence.

Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par certaines propriétés chimiques des arylamino-9 anthracènes. Si un tel équilibre existait, il devrait rendre possible l'hydrolyse acide de ces composés par l'intermédiaire de leur forme iminée **V**. En fait, on constate qu'ils peuvent subir sans altération un chauffage prolongé dans les solutions aqueuses ou alcooliques d'acides minéraux. Dans le même ordre d'idées, on peut rapporter une observation faite récemment par Billman et Tai (11). Ces auteurs signalent que l'hydrure de lithium et d'aluminium ne réduit pas le phénylamino-9 anthracène **IV** ($R = R' = \text{H}$) ni le *p*-méthoxy phénylamino-9 anthracène **IV** ($R = \text{H}$, $R' = \text{OCH}_3$). La réduction en amines dihydroanthracéniques du type **II** se produirait certainement si ces deux composés pouvaient exister sous la forme iminée **V**.

(*) Pour certains arylamino-9 anthracènes, ce dernier point n'est exact que si la solution est conservée à l'abri de l'air pour éviter une autoxydation du produit dissous (voir chapitre II).

§ 3. — Dérivés acétylés des arylamino-9 anthracènes.

Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, il importait de confirmer la structure des arylamino-9 anthracènes dont nous avons fait la synthèse en préparant leurs dérivés acétylés à l'azote.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, Padova (2) a observé que les procédés classiques d'acétylation ne conviennent pas. Nous l'avons nous-même vérifié. Aussi avons-nous utilisé le cétène ; et il est remarquable que cet agent particulièrement actif ne fournit lui-même les dérivés acétylés qu'avec difficulté : la réaction d'acétylation est lente, et les dérivés acétylés ne peuvent être isolés qu'avec des rendements relativement faibles. Ces résultats semblent imputables à un manque de réactivité à l'azote plutôt qu'à une destruction des arylamino-anthracènes.

Ce manque de réactivité peut avoir deux origines. Les modèles de Leybold mettent en évidence un certain encombrement stérique au voisinage de la fonction amine. Mais la faible densité électronique à l'azote à laquelle nous avons déjà fait appel pour expliquer la basicité réduite des arylaminoanthracènes, joue certainement aussi un très grand rôle. Des essais systématiques ont en effet prouvé que la facilité d'acétylation d'une amine par le cétène augmente avec sa basicité (18) et une conclusion du même ordre a été présentée (19) en ce qui concerne la réaction du dicétène avec les anilines substituées dans le noyau.

TABLEAU II

R	R'	Durée de la réaction	Rdt p. 100	Observations
H	H	13 heures	0	Pas de réaction non plus au reflux du benzène.
	OCH ₃	11 heures	30	Isolé par chromatographie.
	N(CH ₃) ₂	5 h 30	10	Isolé par chromatographie.
C ₆ H ₅	H	7 heures	10	Isolé par chromatographie.
	OCH ₃	1 heure	60	Isolé sans chromatographie.
	N(CH ₃) ₂	7 heures	40	Isolé par chromatographie.

Le tableau II réunit les résultats obtenus lors des essais d'acétylation de quelques phénylamino-9 anthracènes par le cétène. De son examen

(18) F. O. RICE et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1760.

(19) V. D. LYASHENKO et T. A. SOKOLOVA, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 1947, **17**, 1868.

Voir : *Chem. Abst.*, 1949, **43**, 1247 e.

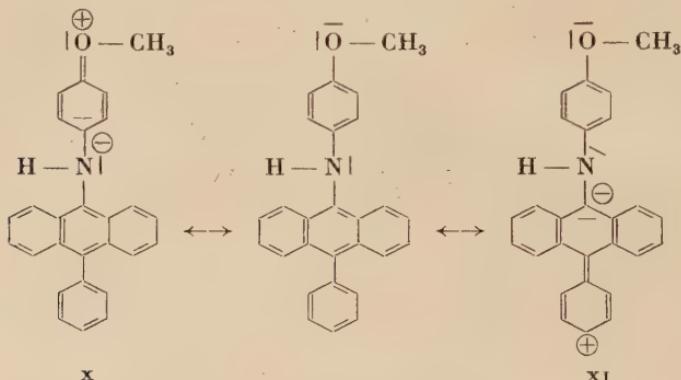
et de diverses observations expérimentales, on peut déduire les remarques suivantes :

a) Le phénylamino-9 anthracène IV ($R = R' = H$) n'est pas acétylable dans nos conditions opératoires.

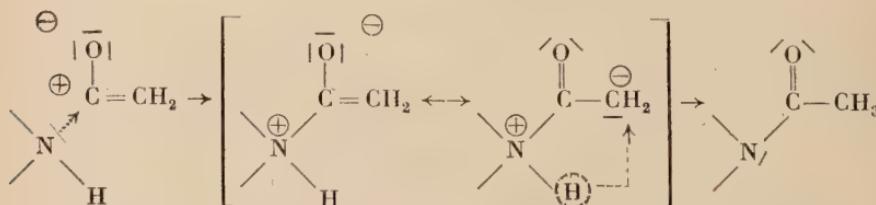
b) La présence en para sur le phényle d'un substituant donneur d'électrons favorise l'acétylation.

c) La présence d'un phényle en méso sur le noyau anthracénique ($R = C_6H_5$) augmente la facilité d'acétylation.

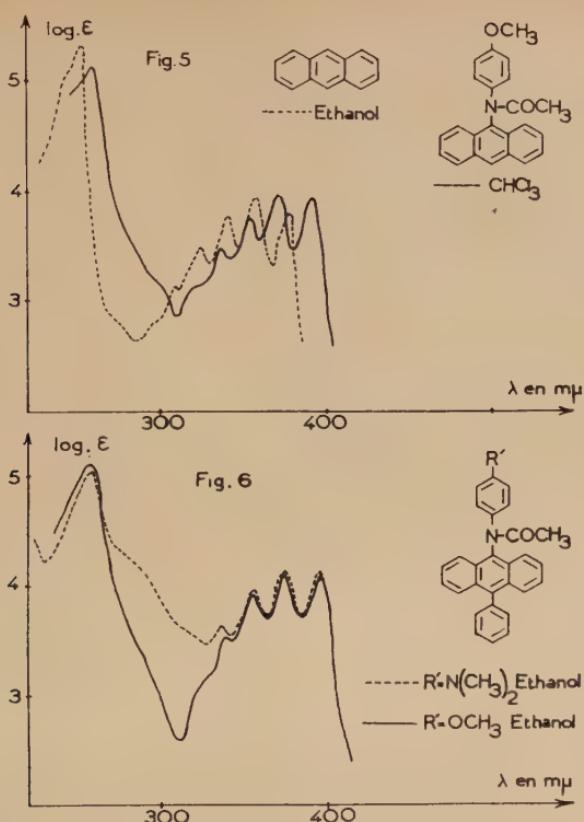
Cette influence favorable des groupements R' donneurs d'électrons et du reste phényle fixé en position 10 sur le noyau anthracénique peut se comprendre si l'on remarque que leur introduction dans la molécule d'un phénylaminoanthracène s'oppose à la délocalisation du doublet électronique de l'atome d'azote. En effet, par leur effet électromère positif (+ E), ces deux types de substituants créent de part et d'autre du groupe N - H des charges négatives partielles qui réduisent cette délocalisation (formules X et XI).



Le pouvoir nucléophile de l'atome d'azote s'en trouve ainsi augmenté. La réaction avec une molécule de cétène est donc facilitée, conformément au schéma réactionnel suivant qu'il semble raisonnable d'admettre :



Les dérivés acétylés des phénylamino-9 anthracènes se présentent sous forme de cristaux incolores ou faiblement colorés en jaune possédant la fluorescence violette de l'anthracène. Leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet (fig. 5 et 6) sont pratiquement superposables à celui



de l'anthracène, mis à part un léger déplacement bathochrome du groupe de bandes situé au-delà de 300 $m\mu$. La structure fine, réduite chez les phénylaminoanthracènes, est rétablie par suite du blocage de la fonction amine.

Partie expérimentale.

I. — Préparation des arylamino-9-anthracènes.

Le tableau I réunit les détails des essais qui ont été effectués. On trouvera ci-dessous un exemple de l'emploi de chacune des trois méthodes de synthèse.

Méthode A : Condensation d'une arylamine sur une anthrone.

— Ex. : préparation du *p*-anisylamino-9-anthracène, $C_{21}H_{17}NO$.

L'anthrone est préparée selon (20). La phényl-10-anthrone-9 a été obtenue selon Brisson (21).

(20) *Organic Syntheses*, Coll. vol. 4, John Wiley and Sons, New York, 1941, p. 60.

(21) R. BRISSON, *Ann. de Chimie*, 1952, 7, 311.

On chauffe vers 200° pendant 20 minutes un mélange d'anthrone 0,5 g, *p*-anisidine 0,5 g et chlorhydrate de *p*-anisidine 0,3 g. Après refroidissement, la résine obtenue est cristallisée par grattage dans l'éthanol. Les cristaux lavés deux fois à l'éthanol sont recristallisés dans le benzène, F = 163-164°. Rendement en produit brut : 0,6 g soit 80 p. 100.

Méthode B : Condensation d'une arylamine sur le dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracène. — Ex. : préparation du *p*-nitrophénylamino-9 anthracène, C₂₀H₁₄N₂O₂.

Le dibromure d'anthracène est préparé selon (22). A une solution de 8,34 g de *p*-nitraniline dans 750 cm³ de chloroforme rectifié, on ajoute peu à peu 6 g de dibromure d'anthracène sec fraîchement préparé. La suspension obtenue est agitée à la secouuse pendant une heure et abandonnée douze heures à la température ordinaire. Après filtration du bromhydrate de nitraniline, le solvant est distillé sous vide et les cristaux sont repris à l'éthanol et recristallisés dans le même solvant. F = 180-181°. Rendement en produit brut : 5,47 g soit 95 p. 100.

Méthode C : Condensation d'une arylamine sur les anthra-nylamines primaires III. — Ex. : préparation du *p*-diméthylamino-phénylamino-9 anthracène, C₂₂H₂₀N₂.

L'amino-9 anthracène est obtenu par réduction du dérivé nitré correspondant selon (8). Par analogie, l'amino-9 phényl-10 anthracène est préparé par réduction du nitro-9 phényl-10 anthracène [voir (1)]. Un mélange d'amino-9 anthracène 0,67 g et de N-diméthylparaphénylénediamine 0,47 g est placé avec une trace d'iode dans un petit ballon à col rodé surmonté d'un réfrigérant court. L'air est chassé de l'appareil par un lent courant d'azote puis le mélange est chauffé 20 minutes à 160-180°. Après refroidissement sous azote, la résine obtenue est cristallisée par grattage dans l'éthanol. Les cristaux sont lavés deux fois dans l'éthanol et recristallisés rapidement dans le même solvant par chaud et froid. F = 179-180°. Rendement en produit brut : 55 p. 100.

2. — Propriétés des arylamino-9 anthracènes.

Pour chacun des composés, la meilleure méthode de préparation sera indiquée par les lettres A, B ou C, utilisées au paragraphe précédent.

Phénylamino-9 anthracène IV (R = R' = H), C₂₀H₁₅N. — *Méthode A.* — Aiguilles jaunes à fluorescence verte. F = 207-208° (benzène), 198° d'après (2) (fig. 1).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,18 ; H, 5,61 ; N, 5,20. — Tr. : C, 89,25 ; H, 5,64 ; N, 5,26.

(22) E. DE BARRY BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 1084.

Spectre (éthanol) : max. λ m μ ($\log \epsilon$) : 248 (5,02), 345 (3,56), 366 (3,68), 386 (3,74) (fig. 1).

p-tolylamino-9 anthracène IV ($R = H$, $R' = CH_3$), $C_{21}H_{17}N$. — *Méthode B.* — Prismes jaunes à fluorescence verte. $F = 153^\circ$, puis 163° (éthanol), 162° d'après (3).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,01 ; H, 6,05 ; N, 4,94. — Tr. : C, 88,95 ; H, 5,98 ; N, 5,10.

Spectre (éthanol) : max. à 245 (4,70), 395 (3,65).

p-anisylamino-9 anthracène IV ($R = H$, $R' = OCH_3$), $C_{21}H_{17}NO$. — *Méthode A.* — Aiguilles jaune d'or à fluorescence verte. $F = 163-164^\circ$ (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,25 ; H, 5,72 ; N, 4,68. — Tr. : C, 84,08 ; H, 5,74 ; N, 4,32.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 260 (5,00), 320 (3,63), 348 (3,57), 368 (3,64), 387 (3,67) (fig. 4).

p-diméthylaminophénylamino-9 anthracène IV [$R = H$, $R' = N(CH_3)_2$], $C_{22}H_{20}N_2$. — *Méthode C.* — Poudre cristalline rouge non fluorescente. $F = 179-180^\circ$ (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,58 ; H, 6,45 ; N, 8,97. — Tr. : C, 84,30 ; H, 6,60 ; N, 8,90.

Spectre (éthanol) : max. à 256, 345, 360, 380 et 420 m μ . Pas de détermination des $\log \epsilon$.

p-nitrophénylamino-9 anthracène IV ($R = H$, $R' = NO_2$), $C_{20}H_{14}N_2O_2$. — *Méthode B.* — Poudre cristalline orange non fluorescente. $F = 180-181^\circ$ (éthanol), 180° d'après (3).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,42 ; H, 4,49 ; N, 8,91. — Tr. : C, 76,36 ; H, 4,55 ; N, 9,09.

Spectre (éthanol) : max. à 246 (4,94), 254 (5,00), 3,92 (4,35).

p-carbométhoxyphénylamino-9 anthracène IV ($R = H$, $R' = CO_2CH_3$), $C_{22}H_{17}NO_2$. — *Méthode B.* — Aiguilles jaune citron à fluorescence verte. $F = 188-189^\circ$ (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,71 ; H, 5,23 ; N, 4,28. — Tr. : C, 80,56 ; H, 5,19 ; N, 4,38.

Spectre (éthanol) : max. à 247 (4,99), 254 (4,97), 300 (4,38), 348 (3,72), 387 (3,94) (fig. 2).

α -naphtylamino-9 anthracène I ($R = H$, Ar = α -naphtyl), $C_{24}H_{17}N$.

— *Méthode B.* — Prismes jaune clair à fluorescence verte. F = 201-202° (éthanol-benzène 2/1), 201° d'après (2).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,25 ; H, 5,37 ; N, 4,39. — Tr. : C, 90,17 ; H, 5,41 ; N, 4,44.

Spectre (éthanol) : max. à 250 (5,11), 333 (3,96).

β-naphtylamino-9 anthracène I (R = H, Ar = β-naphtyl), C₂₄H₁₇N.

— *Méthode B.* — Aiguilles jaune clair à fluorescence verte. F = 220-221° (benzène), 213° d'après (1), 182-207° d'après (3).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,25 ; H, 5,37 ; N, 4,39. — Tr. : C, 89,90 ; H, 5,36 ; N, 4,51.

Spectre (éthanol) : max. à 250 (5,16), 348 (3,85), 360 (3,85).

Phénylamino-9 phényl-10 anthracène IV (R = C₆H₅, R' = H), C₂₆H₁₉N.

— *Méthode A.* — Poudre cristalline jaune à fluorescence verte. F = 225-226° (éthanol), 224° d'après (5).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,40 ; H, 5,54 ; N, 4,06. — Tr. : C, 89,92 ; H, 5,48 ; N, 4,15.

Spectre (éthanol) : max. à 252 (4,94), 375 (3,87), 397 (3,88).

p-tolylamino-9 phényl-10 anthracène IV (R = C₆H₅, R' = CH₃), C₂₇H₂₁N. — *Méthode A.* — Paillettes jaunes à fluorescence verte. F = 194-195° (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,21 ; H, 5,89 ; N, 3,90. — Tr. : C, 90,00 ; H, 5,94 ; N, 3,88.

Spectre (éthanol) : max. à 253 (4,92), 355 (3,67), 374 (3,78), 396 (3,81).

p-anisylamino-9 phényl-10 anthracène IV (R = C₆H₅, R' = OCH₃), C₂₇H₂₁NO. — *Méthode A.* — Poudre cristalline jaune-vert à fluorescence vert foncé. F = 173-174° (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,37 ; H, 5,64 ; N, 3,73. — Tr. : C, 86,30 ; H, 5,68 ; N, 3,82.

Spectre (éthanol) : max. à 258 (4,98), 320 (3,60), 355 (3,70), 373 (3,78), 392 (3,77) (fig. 4).

p-diméthylaminophénylamino-9 phényl-10 anthracène IV [R = C₆H₅, R' = N(CH₃)₂], C₂₈H₂₄N₂. — *Méthode C.* — Poudre cristalline rouge non fluorescente. F = 184-185° (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,56 ; H, 6,23 ; N, 7,21. — Tr. : C, 86,24 ; H, 6,32 ; N, 7,26.

Spectre (éthanol) : max. à 256 (5,02), 371 (3,80), 390 (3,77), 420 (3,68) (fig. 3).

Les chlorhydrates de ces diverses amines ont été préparés par barbotage de gaz chlorhydrique sec dans les solutions éthérées anhydres des bases correspondantes.

3. — Dérivés acétylés des arylamino-9 anthracènes.

Méthode générale : ACTION DU CÉTÈNE SUR UNE SOLUTION BENZÉNIQUE DE L'AMINE. — Ex. : préparation du N-acétyl *p*-diméthylaminophénylamino-9 phényl-10 anthracène, $C_{30}H_{26}N_2O$.

On fait passer pendant 7 heures 30 un lent courant de cétène dans la solution obtenue en dissolvant 0,352 g d'amine dans 75 cm³ de benzène anhydre. La solution brune est alors amenée à sec et le résidu résineux est repris par 40 cm³ de benzène anhydre. Une chromatographie sur alumine permet de séparer, à côté d'une grande quantité de résines, une fraction ayant une forte fluorescence bleue qui s'élue au benzène. Par concentration, on obtient 0,153 g d'aiguilles jaune clair qu'on recristallise dans l'alcool. $F = 250-251^\circ$. Rendement en produit brut : 40 p. 100.

N-acétyl *p*-anisylamino-9 anthracène, $C_{23}H_{19}NO_2$. — Aiguilles incolores à fluorescence violet clair. $F = 255-256^\circ$ (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,91 ; H, 5,61. — Tr. : C, 80,38 ; H, 5,70.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 259 (5,11), 335 (3,47), 353 (3,77), 371 (3,97), 391 (3,94) (fig. 5).

N-acétyl *p*-diméthylaminophénylamino-9 anthracène, $C_{24}H_{22}N_2O$. — Aiguilles jaune clair à fluorescence vert clair. $F = 278^\circ$ avec resolidification en un produit se décomposant lentement sur le bloc (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,32 ; H, 6,26 ; N, 7,90. — Tr. : C, 81,30 ; H, 6,26 ; N, 8,02.

Spectre (éthanol) : max. à 256 (5,19), 330 (4,57), 348 (4,78), 366 (4,96), 386 (4,94).

N-acétylphénylamino-9 phényl-10 anthracène, $C_{28}H_{21}NO$. — Aiguilles incolores à fluorescence bleue. $F = 292-293^\circ$ (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,79 ; H, 5,46 ; N, 3,62. — Tr. : C, 86,89 ; H, 5,62 ; N, 3,85.

Spectre (éthanol) : max. à 259 (4,99), 337 (3,49), 354 (3,80), 373 (4,00), 394 (3,97).

N-acétyl *p*-anisylamino-9 phényl-10 anthracène, $C_{23}H_{29}NO_2$. — Aiguilles incolores à fluorescence bleue. $F = 279-280^\circ$ (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,43 ; H, 5,55 ; N, 3,36. — Tr. : C, 83,35 ; H, 5,77 ; N, 3,40.

Spectre (éthanol) : max. à 258 (5,12), 337 (3,53), 355 (3,92), 373 (4,14), 394 (4,12) (fig. 6).

N-acétyl p-diméthylaminophénylamino-9 phényl-10 anthracène,
 $C_{30}H_{26}N_2O$. — Aiguilles jaune clair à fluorescence bleu clair. $F = 250\text{--}251^\circ$ (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,69 ; H, 6,09 ; N, 6,51. — Tr. : C, 83,32 ; H, 6,00 ; N, 6,50.

Spectre (éthanol) : max. à 259 (5,07), 337 (3,64), 355 (3,94), 373 (4,15), 394 (4,13) (fig. 6).

CHAPITRE II

Autoxydation des phénylamino-9 anthracènes.

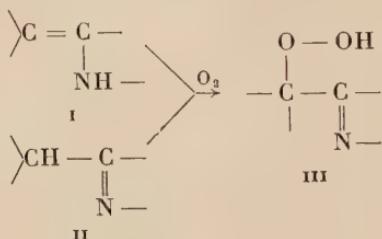
La réaction des phénylamino-9 anthracènes avec l'oxygène peut être considérée comme un cas particulier de l'autoxydation des énamines. Ce point sera développé dans un premier paragraphe dans lequel seront également indiqués les principaux résultats obtenus.

Les effets des substituants R et R' sur la réactivité à l'oxygène seront exposés dans un second paragraphe, avec les conclusions que l'on peut en déduire concernant le mécanisme du phénomène.

Un troisième paragraphe sera enfin consacré à la description des composés issus de ces autoxydations et de leurs produits de transformation.

§ I. — L'autoxydation des énamines. Cas particulier des anthranylamines.

Au cours de ces dernières années, des phénomènes d'autoxydation ont été rencontrés chez divers composés azotés comportant l'enchaînement énamine I ou l'enchaînement tautomère imine II. Il semble que dans tous les cas, le produit primaire de l'autoxydation d'une molécule renfermant ces enchaînements structuraux soit un hydroperoxyde III.



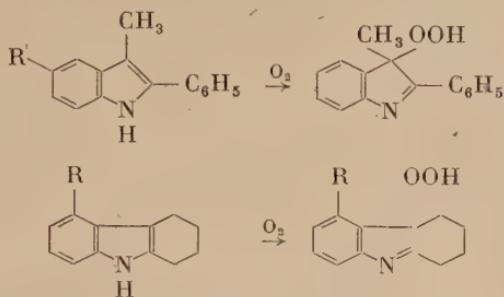
C'est ainsi que des hydroperoxydes ont été obtenus par autoxydation de divers indoles substitués dérivés du scatole (23) ou d'homologues

(23) B. WITKOP et J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3855.

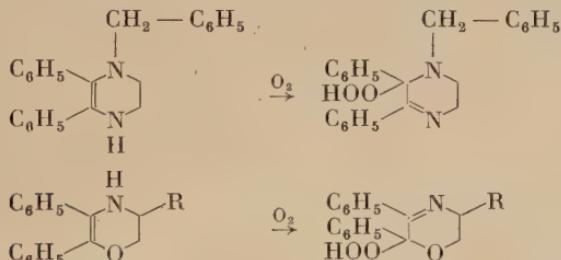
B. WITKOP, J. B. PATRICK et H. M. KISSMAN, *Ber.*, 1952, **85**, 949.

R. J. S. BEER, T. DONAVANIK et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4139.

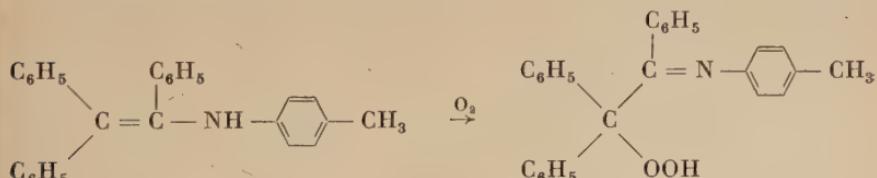
tricycliques de l'indole, tels que le tétrahydro-1,2,3,4 carbazole et ses dérivés (24).



Il en a été de même dans d'autres séries hétérocycliques, comme celles de la déhydro-2,3 pipérazine (25) ou de la déhydro-2,3 morpholine (26).



Plus récemment, Stevens et Gasser (27) ont décrit l'autoxydation d'une énamine dans laquelle l'enchaînement n'est pas inclus dans un cycle :



Il faut signaler enfin l'autoxydation des aniles *p*-méthoxylé et *p*-diméthylaminé IV [R = OCH₃ et N(CH₃)₂] de la phényl-3 indanedione-1,2 qui aboutit à des dérivés de l'isoquinoléine pour lesquels on admet la structure VII (28) (29) (30). Bien qu'aucun composé peroxydique

(24) Voir : R. CRIEGER, *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4^e édit., 1952, **8**, 26 et en particulier R. J. S. BEER, T. BROADHURST et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4946.

(25) C. D. LUNDSFORD, R. E. LUTZ et E. E. BOWDEN, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1513.

(26) C. E. GRIFFIN et R. E. LUTZ, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 1131.

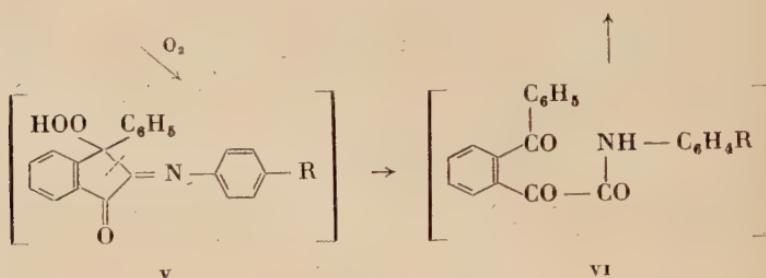
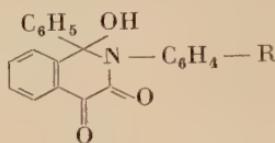
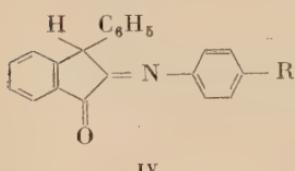
(27) C. L. STEVENS et R. J. GASSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6057.

(28) P. PFEIFFER et H. L. DE WAAL, *Ann. der Chemie*, 1935, **520**, 185.

(29) A. SCHÖNBERG et R. MICHAELIS, *J. Chem. Soc.*, 1937, 109.

(30) P. PFEIFFER et E. JAENSCH, *J. pr. Chem.*, 1941, **159**, 241.

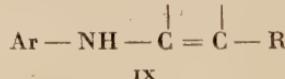
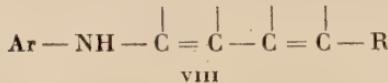
n'ait été isolé dans ce dernier exemple, on peut supposer qu'il se forme temporairement les hydroperoxydes tertiaires v dont on observe le réarrangement par l'intermédiaire de vi.



Des effets de substituants sur la facilité de ces autoxydations ont été constatés dans certains cas. Pfeiffer et de Waal (28) ont montré par exemple, que l'anile de la phényl-3 indanedione-1,2 non substitué sur le phényle, IV ($R = H$), ne réagit pas avec l'oxygène, tandis que les dérivés *p*-méthoxylé et *p*-diméthylaminé [$R = OCH_3$ et $N(CH_3)_2$] s'autoxydent très rapidement. Des observations du même genre ont été effectuées chez les dérivés du tétrahydrocarbazole (24).

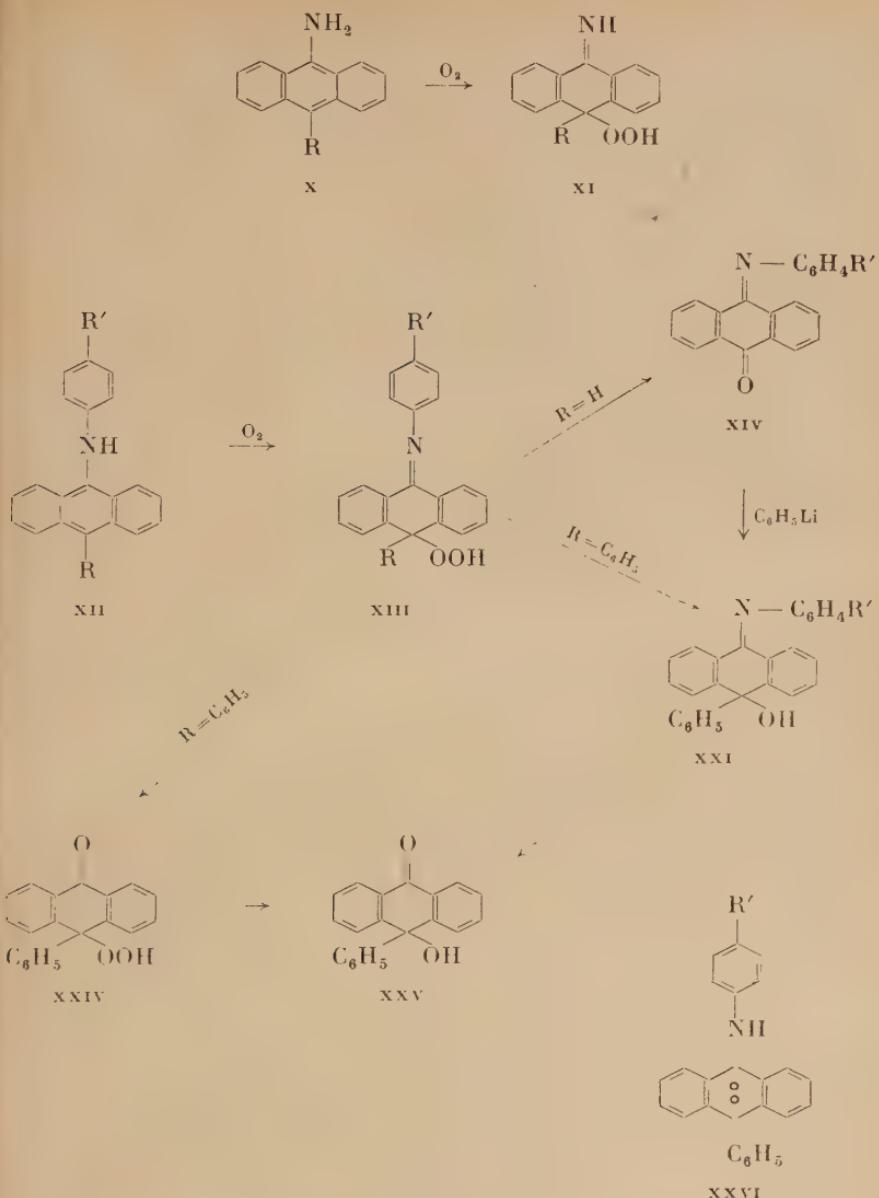
Il était intéressant d'examiner d'autres composés pour voir si un tel effet de substituants se retrouverait. C'est ce but que nous avons poursuivi en étudiant l'autoxydation des arylamino-9-anthracènes.

Les arylamino-9 anthracènes constituent un cas un peu particulier d'énamines secondaires. On sait en effet que l'enchaînement carboné unissant les sommets 9 et 10 du noyau anthracénique réagit fréquemment comme un diène. En conséquence, les arylamino-9 anthracènes peuvent être considérés comme les vinylogues VIII des énamines secondaires IX.



Rigaudy et Izoret (1) ont d'ailleurs montré que les mésoanthranyl-aminés primaires x ($R = H$ et C_6H_5), elles-mêmes, réagissent avec l'oxygène pour donner, dans un premier temps, les hydroperoxydes x' ($R = H$ et C_6H_5) (voir tableau de formules, p. 1185).

Nous avons constaté que certaines mésoanthranylaminés secondaires XII, portant sur l'azote un reste phényle diversement substitué en para



s'autoxydent également. Comme dans les cas précédents, cette autoxydation ne nécessite pas une activation photochimique. Elle conduit aux hydroperoxydes XIII mais, toutefois, ces hydroperoxydes ne sont suffisamment stables pour que nous ayons pu les isoler, que dans le cas où R est un phényle. Dans la série de l'anthracène (R = H), ils

perdent spontanément une molécule d'eau en donnant naissance aux anthraquinones imines XIV.

Mais l'étude de l'autoxydation des phénylamino-9 anthracènes offrait avant tout la possibilité de mettre en évidence les effets particulièrement nets des substituants R et R' sur leur réactivité à l'oxygène (*).

§ 2. — Autoxydabilité des phénylamino-9 anthracènes.

Si l'on compare, du point de vue de leur comportement à l'oxygène, les anthranylamines secondaires XII aux anthranylamines primaires X, il semble que l'introduction d'un phényle à l'azote supprime à peu près complètement l'autoxydabilité. Nous disons à peu près pour tenir compte de l'influence considérable que peuvent avoir les traces d'impuretés provenant de la préparation des amines elles-mêmes. En effet, lorsqu'ils ont été purifiés par plusieurs recristallisations, le phénylamino-9 anthracène XII ($R = R' = H$) et le phénylamino-9 phényl-10 anthracène XII ($R = C_6H_5$, $R' = H$) demeurent inaltérés après 4 jours de barbotage d'oxygène dans leurs solutions. Au contraire, le phénylamino-9 anthracène venant directement de la préparation, avant recristallisation, et fondant un degré au-dessous du point de fusion théorique, s'autoxyde quantitativement dans le même temps en phénylanthraquinone imine XIV ($R' = H$). Il semble donc bien que des traces d'impuretés, qu'il est d'ailleurs impossible de caractériser, soient susceptibles de promouvoir le phénomène. Une observation identique peut être faite dans le cas du dérivé *p*-méthylé XII ($R = H$, $R' = CH_3$) qui s'autoxyde cependant légèrement plus vite.

Dans le cas du *p*-methoxyphénylamino-9 anthracène XII ($R = H$, $R' = OCH_3$), l'autoxydation en *p*-anisylanthraquinoneimine XIV ($R' = OCH_3$) est quantitative après 4 jours de barbotage d'oxygène, même lorsque l'amine a été soigneusement purifiée par plusieurs recristallisations successives. Il semble cependant que pour un produit simplement cristallisé, la réaction soit terminée après un jour de barbotage d'oxygène.

Avec le *p*-diméthylaminophénylamino-9 anthracène XII [$R = H$, $R' = N(CH_3)_2$], l'autoxydation en *p*-diméthylaminophénylanthraquinone imine XIV [$R' = N(CH_3)_2$] est si rapide qu'elle s'effectue déjà au cours de la recristallisation du produit si l'on n'opère pas assez vite. Elle est complète après quelques heures de barbotage d'oxygène dans la solution étherée de l'amine.

(*) Une partie des résultats a été publiée dans une note aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (¹) et a fait l'objet d'une communication au XIV^e Congrès de Chimie pure et appliquée, Zürich, 21-27 juillet 1955.

(¹) J. RIGAUDY et G. CAUQUIS, C. R., 1956, 242, 2964.

Les groupements donneurs d'électrons fixés en para de la fonction amine sont donc susceptibles de rétablir ou d'accélérer l'autoxydation des phénylamino-9 anthracènes. Au contraire, si l'on introduit dans la même position des substituants accepteurs d'électrons tels que $R' = NO_2$ ou CO_2CH_3 , toute autoxydation est supprimée : les *p*-nitro et *p*-carbo-méthoxyphényleamino-9 anthracènes XII ($R = H$, $R' = NO_2$ et CO_2CH_3) sont retrouvés inaltérés après sept jours de barbotage d'oxygène dans leurs solutions.

Un même effet de substituants se retrouve dans la série des phénylamino-9 phényl-10 anthracènes ($R = C_6H_5$). L'influence du méthyle est trop légère pour que l'on puisse isoler des produits d'oxydation définis. Par contre, l'introduction en para des groupements $R' = OCH_3$ et $N(CH_3)_2$ rétablit l'autoxydabilité. Après deux à trois jours de barbotage d'oxygène, on isole les hydroperoxydes tertiaires XIII [$R = C_6H_5$, $R' = OCH_3$ et $N(CH_3)_2$] avec des rendements qui sont de l'ordre de 70 p. 100. Toutefois, la réaction avec l'oxygène reste beaucoup plus lente que dans la série anthracénique ; l'introduction du reste phényle en position 10 sur le noyau anthracénique s'oppose à l'autoxydation au point que le composé non substitué XII ($R = C_6H_5$, $R' = H$) ne s'autoxyde pas, même lorsqu'il est très impur.

On peut résumer ces observations qualitatives en disant que l'autoxydation des anthranylaminés est soumise à trois effets structuraux particulièrement nets :

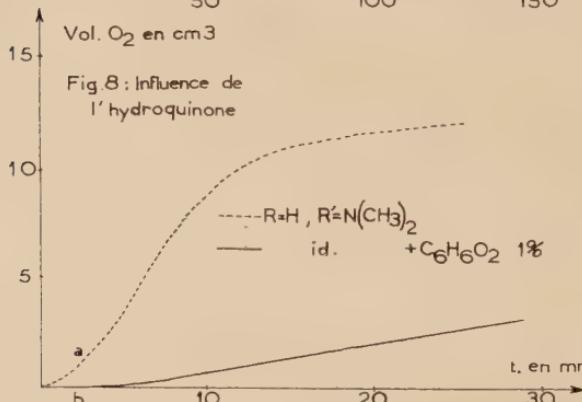
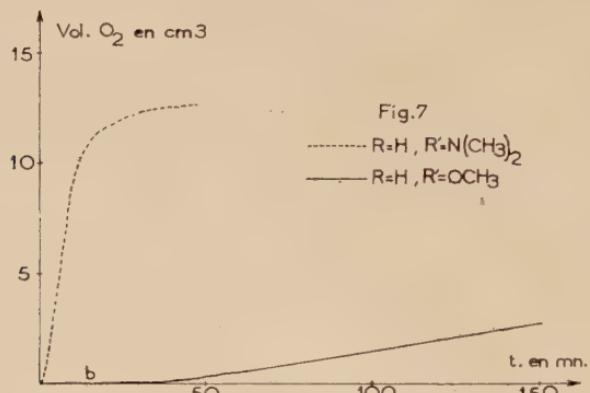
- a) Influence inhibitrice du phényle fixé à l'azote ;
- b) Influence défavorable du reste phényle $R = C_6H_5$ introduit sur le mésosommet de l'anthracène ;
- c) Influence favorable des substituants R' fixés en para sur le groupe phénylamino lorsqu'ils sont donneurs d'électrons et influence totalement inhibitrice des mêmes substituants lorsqu'ils sont accepteurs d'électrons.

Les observations qualitatives qui précèdent ont été précisées en traçant les courbes qui représentent, en fonction du temps, le volume d'oxygène absorbé par un poids donné de phénylaminoanthracène dissous dans le benzène. La figure 7 réunit les courbes relatives au *p*-méthoxyphényleamino-9 anthracène XII ($R = H$, $R' = OCH_3$) et au *p*-diméthylaminophényleamino-9 anthracène XII [$R = H$, $R' = N(CH_3)_2$].

Les vitesses d'absorption de l'oxygène par les solutions de phénylamino-9 anthracènes sont en général trop faibles pour que l'on ait pu envisager de réaliser une étude cinétique détaillée sans utiliser de dispositif thermostatique. Toutefois, sans faire usage d'un tel dispositif, un certain nombre de constatations peuvent être effectuées sur les courbes obtenues.

Dans le cas du *p*-diméthylaminophényleamino-9 anthracène, pour

lequel le phénomène d'autoxydation est assez rapide pour que l'on puisse tracer entièrement la courbe d'absorption d'oxygène sans variation notable des conditions, on constate que cette courbe (fig. 8) a une forme qui est caractéristique des réactions autocatalytiques (32). Le phénomène débute en effet par une période d'initiation (*a*) durant laquelle la vitesse d'absorption de l'oxygène s'accroît constamment.

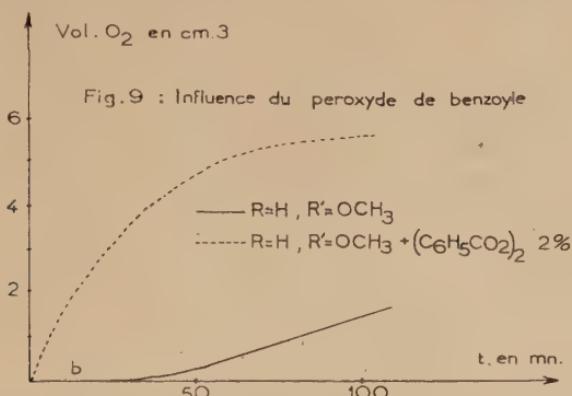


Si l'on effectue l'autoxydation en présence d'une trace d'hydroquinone (fig. 8), on constate une diminution de la vitesse maximum d'absorption d'oxygène. Mais, de plus, la période d'initiation (*a*) est alors précédée d'une période d'induction (*b*) durant laquelle l'oxygène n'est pas absorbé.

Certains arylamino-9 anthracènes présentent cette période d'induction, même si leur autoxydation est effectuée en l'absence d'hydroquinone. C'est le cas du *p*-méthoxyphénylamino-9 anthracène (fig. 9). On peut alors faire disparaître cette période d'induction, ainsi que

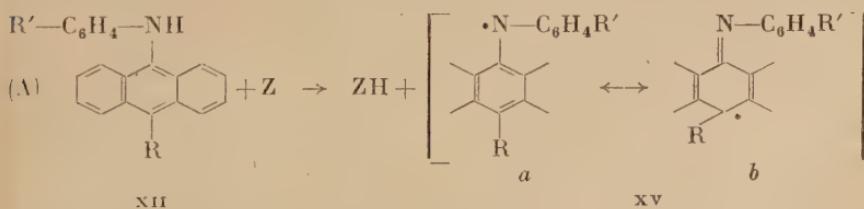
(32) J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 110.

la période d'initiation (*a*) en catalysant l'autoxydation à l'aide de peroxyde de benzoyle (fig. 9).

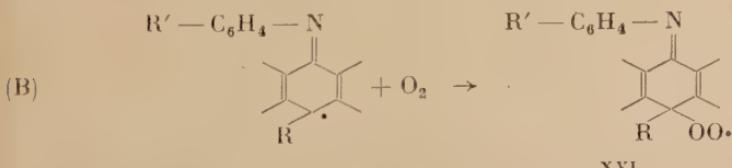


Interprétation des résultats. — Les résultats qui viennent d'être exposés permettent de conclure que l'autoxydation des phénylaminoanthracènes, tout comme celle des aldéhydes et des oléfines (33) s'effectue par le classique mécanisme radicalique en chaînes que l'on peut détailler de la façon suivante :

Chacune des chaînes de réaction a pour origine la réaction d'initiation (*A*) au cours de laquelle la scission homolytique de la liaison N—H de l'amine est provoquée par un composé promoteur *Z* pouvant être, éventuellement, la molécule d'oxygène (34). Le radical résultant de cette scission est un radical résonnant *xv* dont les deux principales formules limites sont *a* et *b* et qui réagit avec l'oxygène selon *b* :

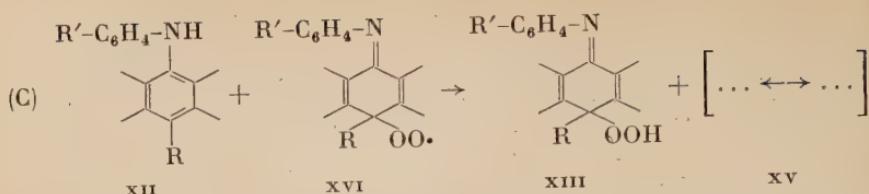


La propagation de la chaîne est alors assurée par l'ensemble des réactions (*B*) et (*C*) :



(33) C. WALLING, *Free radicals in solution*, John Wiley and Sons, New York, 1957, ch. IX, p. 397.

(34) N. A. KAHL, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 2090.



Un tel mécanisme permet de rendre compte de l'influence défavorable de petites quantités d'hydroquinone (effet antioxygène) et de l'effet catalytique du peroxyde de benzoyle (33).

Sa considération fournit également, dans une certaine mesure, l'explication des trois effets structuraux qui ont été mis en évidence.

On admet généralement (33) (35) que dans un tel processus d'autoxydation en chaînes, la réaction qui contrôle la cinétique globale du phénomène est la réaction (C), au cours de laquelle le radical peroxydique transitoire XVI arrache un atome d'hydrogène à la molécule autooxydable XII. Si c'est le cas dans l'autoxydation des anthranylamines, il est compréhensible que l'introduction d'un phényle non substitué à l'azote ralentisse considérablement cette réaction bimoléculaire par l'encombrement stérique qu'elle crée au voisinage de la liaison N — H. Ainsi s'explique peut-être, tout au moins en partie, le premier effet structural.

D'autre part, il semble bien établi que, dans le cas de l'autoxydation d'un composé hydrocarboné au cours de laquelle un radical peroxydique attaque une liaison C — H, la réactivité de cette liaison croît avec la densité électronique au niveau de l'atome de carbone. On a montré (35), par exemple, que la réactivité à l'oxygène des benzaldéhydes et cumènes diversement substitués obéissait à une relation linéaire du type de Hammett (36) avec une constante négative.

Il est logique d'admettre que la réactivité de la liaison N — H des arylamino-9 anthracènes à l'attaque des radicaux peroxydiques (réaction C) présente une sensibilité semblable à la densité électronique au niveau de l'atome d'azote. Dans ce cas, l'influence défavorable du phényle fixé sur cet azote peut aussi avoir son origine dans le léger effet inducteur attracteur d'électrons (effet — I) que l'on attribue généralement au noyau benzénique.

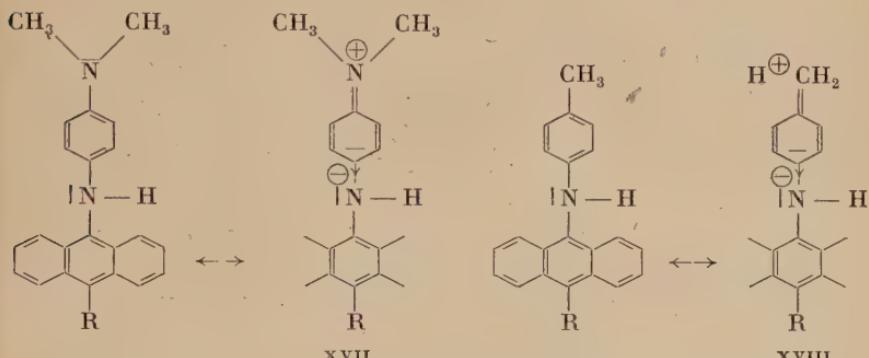
On peut expliquer de la même façon l'influence favorable des substituants R' donneurs d'électrons fixés en para sur le groupe phénylamino et l'influence défavorable des mêmes groupes lorsqu'ils sont accepteurs d'électrons.

Les substituants du premier type permettent en effet de considérer des formules limites telles que XVII (effet + E) ou XVIII (hyperconju-

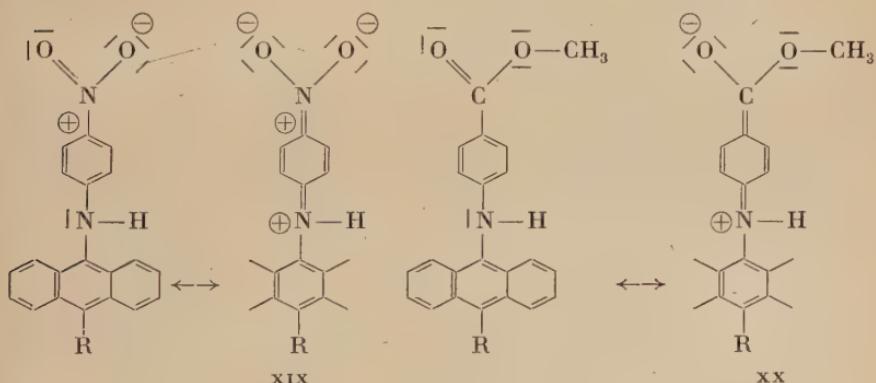
(35) G. A. RUSSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1047.

(36) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 184.

gaison) dans lesquelles une charge négative apparaît au voisinage du groupe NH, charge négative dont l'influence est transmise à l'atome d'azote par effet inducteur.



Au contraire, les substituants R' accepteurs d'électrons diminuent la densité électronique au niveau de l'azote du groupe NH, mais, cette fois-ci par une conjugaison directe à travers le noyau benzénique qui ne nécessite pas le relai d'un effet inducteur (formules xix et xx). L'influence de ces substituants est donc particulièrement nette.



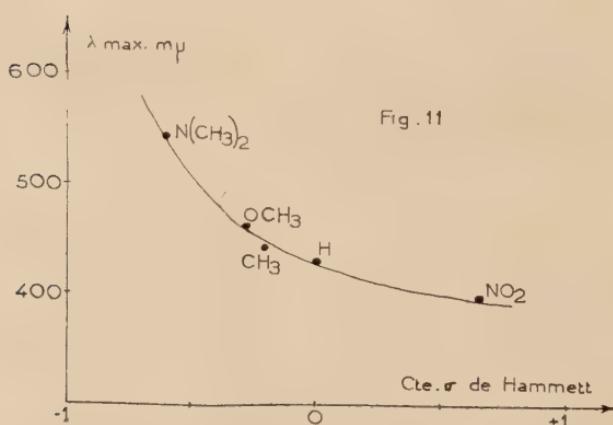
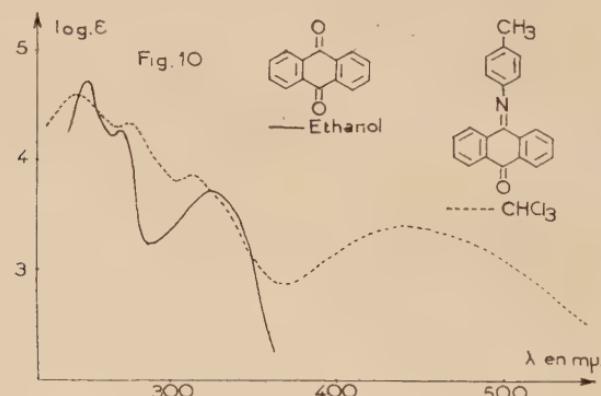
Quant à l'action défavorable qu'exerce un phényle fixé sur le sommet 10 du noyau anthracénique, on peut peut-être l'attribuer également à son effet inducteur — I, transmis par conjugaison au travers de ce noyau.

§ 3. — Produits d'autoxydation des phénylamino-9 anthracènes.

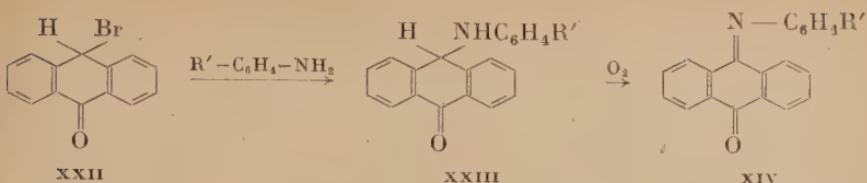
Comme nous l'avons déjà dit au paragraphe 1^{er}, les hydroperoxydes XIII provenant de l'autoxydation de certains phénylamino-9 anthracènes XII ne sont suffisamment stables pour être isolés que si le

reste R est un phényle. Dans la série de l'anthracène ces hydroperoxydes perdent spontanément une molécule d'eau et, dans les conditions habituelles, on n'isole que les quinones imines XIV.

1^o Série de l'anthracène (R = H). — Parmi les quinones imines XIV [R' = H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂] ainsi obtenues, seul, le composé *p*-méthoxylé (R' = OCH₃) n'était pas connu. Bien qu'il s'hydrolyse quantitativement en anthraquinone et aniline substituée correspondante, tout comme les autres imines isolées, nous avons tenu à vérifier sa structure par synthèse. Par analogie avec la préparation de la N-phényle anthraquinone monoimine XIV (R' = H) décrite par Meyer et Sander (³⁷), nous avons condensé la *p*-anisidine sur la monobromanthrone XXII; la phénylaminoanthrone XXIII (R' = OCH₃) ainsi obtenue a ensuite été oxydée par l'action de l'air sur sa solution alcaline :



(³⁷) K. H. MEYER et A. SANDER, *Ann. der Chemie*, 1913, **396**, 133.



Les spectres d'absorption U. V. et visible (fig. 10) de tous ces composés possèdent les trois bandes caractéristiques du spectre de l'antraquinone situées respectivement à 252, 272 et 326 m μ . La substitution à l'un des carbonyles de l'antraquinone de restes phénylimino portant divers groupes R' en para ne modifie que très légèrement cette partie du spectre située dans l'ultra-violet. Par contre, elle fait apparaître dans le visible une large bande supplémentaire responsable de la couleur de ces quinones imines. La longueur d'onde du maximum de cette bande dépend de la nature du groupe R' et peut d'ailleurs être reliée par une fonction simple à la constante σ de Hammett (36) de ce groupe R' (fig. 11) (*).

2^o Série du phénylanthracène (R = C₆H₅). — Deux hydroperoxydes ont été isolés et caractérisés dans cette série. Il s'agit de l'hydroperoxyde *p*-méthoxylé XIII (R = C₆H₅, R' = OCH₃) et de son analogue *p*-diméthylaminé XIII [R = C₆H₅, R' = N(CH₃)₂]. Alors que le premier composé est stable et de purification aisée, le second est très peu soluble et se décompose facilement lors des essais de recristallisation. Son solvate benzénique (1 mol. C₆H₆) que l'on obtient en effectuant l'autoxydation de l'amine dans le benzène est mieux défini et se purifie plus facilement.

Il était nécessaire de s'assurer que ces composés possédaient effectivement la structure XIII.

Leur nature peroxydique est mise en évidence par la réaction avec l'iодure de potassium. En outre, nous avons vérifié que le composé *p*-méthoxylé libère par chauffage approximativement un atome d'oxygène par molécule, tout comme l'hydroperoxyde XI (R = C₆H₅) de la mésophénylantronylamine primaire (1).

Mais la structure XIII est confirmée principalement par les deux preuves suivantes : l'hydrolyse acide de ces composés fournit l'hydroperoxyde de mésophénylantronyle XIV dont la structure a été établie de façon définitive par Dufraisse, Étienne et Rigaudy (38). De plus, le sulfite de sodium les réduit, avec des rendements élevés, en les carbinols correspondants XXI [R' = OCH₃ et N(CH₃)₂] dont la structure

(*) Cette figure comporte un point relatif à la quinone imine *p*-nitrée. Pour la préparation de ce composé, voir le chapitre III.

(38) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY, Bull. Soc. Chim., 1948, **15** [5], 804.

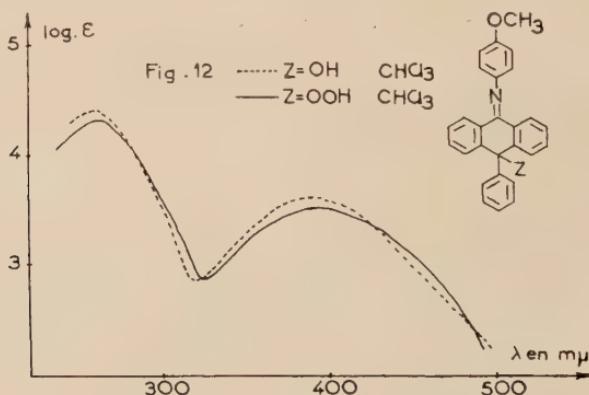
est elle-même démontrée par l'hydrolyse acide en phénylhydroxy-anthrone **xxv**.

Les carbinols **xxi**, qui n'étaient pas connus, ont été préparés par une autre voie, la phénylation des quinones imines correspondantes **xiv** [$R' = \text{OCH}_3$ et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$] provenant de l'autoxydation des amines **xii** [$R = \text{H}$, $R' = \text{OCH}_3$ et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$].

On ne pouvait rejeter *a priori* pour les peroxydes provenant de l'autoxydation des phénylamino-9 phényl-10 anthracènes la structure transannulaire des photo-oxydes anthracéniques **xxvi**⁽³⁹⁾, isomère de la structure **xiii**. Les résultats de l'hydrolyse acide ne permettaient d'ailleurs pas de trancher entre ces deux structures. En effet, un endoperoxyde aminé tel que **xxvi** s'hydrolyserait vraisemblablement en donnant aussi l'hydroperoxyde **xxiv**. Par contre, la réduction en carbinol **xxi** est nettement en faveur d'une structure hydroperoxydique **xiii**. De plus, nous avons vérifié que les rendements en peroxydes ne sont pas modifiés lorsque l'autoxydation est effectuée à l'obscurité totale.

Selon Criegee et coll.⁽⁴⁰⁾, seuls les peroxydes possédant le groupement hydroperoxydique — OOH réagissent avec une solution benzénique de tétra-acétate de plomb en libérant de l'oxygène. Nous n'avons pas manqué de vérifier que les composés résultant de l'autoxydation des anthranylaminés satisfont à ce test.

Une dernière preuve de l'exactitude de la formule **xiii** ressort de la comparaison des spectres d'absorption ultra-violette et visible des composés peroxydiques et de ceux des carbinols **xxi** (fig. 12). Les courbes sont pratiquement superposables, ce qui ne serait certainement pas le cas si les peroxydes avaient une structure transannulaire **xxvi**.



⁽³⁹⁾ A. ÉTIENNE, in *Traité de Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1944, **17**, 1299.

⁽⁴⁰⁾ R. CRIEGERE, H. PILZ et H. FLYGARE, *Ber.*, 1939, **72**, 1799.

Par ailleurs, nous avons vérifié que les phénylamino-9 phényl-10 anthracènes ne subissent pas aisément la photooxydation : des essais systématiques, effectués dans les conditions classiques de préparation des photoxydes⁽³⁹⁾, n'ont pas conduit à des composés nouveaux. On recueillait, avec de faibles rendements, les hydroperoxydes XIII.

Partie expérimentale.

§ 2. — Autoxydabilité des phénylamino-9 anthracènes.

Dans les déterminations semi-quantitatives de la vitesse d'absorption d'oxygène, une solution d'amine est contenue dans un récipient placé sur une secoueuse et relié à une burette à gaz permettant d'apprécier 0,1 cm³. Les lectures de volumes sont corrigées en fonction de la pression, de la température et de la tension de vapeur d'eau.

§ 3. — Produits d'autoxydation des phénylamino-9 anthracènes.

Lorsque l'autoxydation des phénylamino-anthracènes est réalisée dans des buts préparatifs, elle est effectuée sur des solutions éthérées contenant environ 5 g d'amine par litre.

A. Série de l'anthracène (R = H). — Dans cette série, on isole les quinones imines XIV avec des rendements qui sont de l'ordre de 80 à 95 p. 100. Purifications par recristallisation dans l'alcool.

N-phényl anthraquinone monoimine XIV (R' = H), C₂₀H₁₃NO. — Aiguilles rouges. F = 122-123° [124° d'après⁽³⁷⁾ et⁽⁴¹⁾].

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,78 ; H, 4,63 ; N, 4,94. — Tr. : C, 84,77 ; H, 4,80 ; N, 4,90.

Spectre (C₂H₅OH) : max. à λ m μ (log ε) : 245 (4,51), 272 (4,31), 310 (3,78), 429 (3,27).

N-(p-tolyl) anthraquinone monoimine XIV (R' = CH₃), C₂₁H₁₅NO. — Aiguilles rouges. F = 164-165° [165° d'après⁽⁴²⁾].

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,92 ; H, 5,09 ; N, 4,71. — Tr. : C, 84,90 ; H, 5,00 ; N, 4,81.

Spectre (CHCl₃) : max. à 246 (4,58), 274 (4,32), 310 (3,83) et 440 (3,38) (fig. 10).

⁽⁴¹⁾ M. L. STEIN et H. VON EULER, *Gazz. chim. ital.*, 1954, **84**, 290.

⁽⁴²⁾ H. LIEBERMANN, *Ann. der Chemie*, 1934, **513**, 173.

N-(*p*-anisyl) anthraquinone monimine XIV ($R' = \text{OCH}_3$), $C_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. — Aiguilles rouge rubis. $F = 144\text{-}145^\circ$. Le composé a également été préparé par condensation de la *p*-anisidine sur la bromoanthrone, suivie de l'oxydation par l'air de l'anisylaminoanthrone ainsi obtenue. Voir Meyer et Sander (37). Voir la description de l'anisylaminoanthrone au chapitre III, partie expérimentale.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,49 ; H, 4,83 ; N, 4,47. — Tr. : C, 80,45 ; H, 4,81 ; N, 4,51.

Spectre ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : max. à 246 (4,60), 460 (3,50).

N-(*p*-diméthylaminophénol) anthraquinone monoimine XIV [$R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$], $C_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. — Aiguilles bleu noir. $F = 137\text{-}138^\circ$ [139° d'après (12), 141° d'après (43) et 238° (?) d'après (44)].

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,95 ; H, 5,56 ; N, 8,58. — Tr. : C, 80,61 ; H, 5,61 ; N, 8,65.

Spectre ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) : max. à 250 (4,67), 312 (3,97), 540 (3,71).

Hydrolyse acide des quinones imines XIV. Exemple : **N-(*p*-anisyl) anthraquinone monoimine** ($R' = \text{OCH}_3$). — 50 mg de la quinone imine obtenue par autoxydation de l'amine correspondante sont dissous à chaud dans 3 cm³ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ contenant 5 p. 100 de ClH conc. La solution rouge se décolore rapidement. Au refroidissement, l'addition de 1 cm³ d'eau fait cristalliser 32 mg d'aiguilles crème, $F = 285^\circ$. F en mélange avec l'anthraquinone de référence : 285°. Rendement quantitatif.

B. Série du phénylanthracène ($R = \text{C}_6\text{H}_5$). — **I⁰ N-(*p*-anisyl) imino-9 hydroperoxy-10 phénol-10 dihydro-9,10 anthracène XIII** ($R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{OCH}_3$), $C_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_3$.

a) PRÉPARATION. — La solution de 0,65 g de *p*-anisylamino-9 phénol-10 anthracène XII ($R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{OCH}_3$) dans 300 cm³ d'éther est soumise à un barbotage d'oxygène pendant environ 150 heures. Par évaporation du solvant à la température ordinaire, on récolte 0,45 g de cristaux jaune verdâtre très résineux qui sont lavés deux fois à l'éther, puis recristallisés rapidement dans le benzène. Rendement en produit brut : 65 p. 100.

Cristaux jaunes. Déc. inst. : 198-200° avec bouillonnement (odeur de phénol). Insolubles dans l'éther et le benzène à froid.

(37) H. VON EULER, H. HASSELQUIST, G. HANSHOFF et A. GLASER, *Ber.*, 1953, **86**, 969.

(44) E. BERGMANN et J. HERVEY, *Ber.*, 1929, **62**, 911.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,59 ; H, 5,20 ; N, 3,44. — Tr. : C, 79,41 ; H, 4,89 ; N, 3,58.

Spectre (CHCl_3) : max. à 263 (4,30) et 396 (3,51) (fig. 12).

b) HYDROLYSE ACIDE : OBTENTION DE L'HYDROPEROXYDE DE MÉSOPHÉNYLANTHRONYLE XXIV. — 25 mg du composé précédent sont dissous à chaud dans 5 cm³ d'alcool chlorhydrique à 20 p. 100. La solution jaune se décolore par quelques minutes d'ébullition. Au refroidissement, il cristallise 14 mg d'un produit blanc qu'on lave à l'eau jusqu'à neutralité et sèche sous vide. Déc. inst. : 178-180°. Pas de dépression en mélange avec un échantillon de référence. Rendement en produit brut : 75 p. 100.

c) RÉDUCTION PAR LE SULFITE DE SODIUM : OBTENTION DU CARBINOL XXI ($\text{R}' = \text{OCH}_3$). — Le mode opératoire est inspiré de (45). 150 mg d'hydroperoxyde purifié sont dissous dans 90 cm³ de dioxane et on ajoute à la solution en ébullition 10 cm³ d'eau distillée puis 10 cm³ d'une solution aqueuse de SO_3Na_2 anhydre à 200 g/litre. Le reflux est maintenu pendant 5 heures. Après 24 heures de repos, on ajoute 100 cm³ d'éther, ce qui provoque la démixion. La couche organique est lavée à l'eau, séchée et amenée à sec. La résine obtenue est cristallisée par grattage avec de l'alcool. Rendement : 82 mg soit 75 p. 100. F = 182°-183° (benzène). Pas de dépression avec le carbinol obtenu par phénylation de la quinone imine correspondante (voir plus bas).

d) ACTION DU TÉTRACÉTATE DE PLOMB. — A une solution benzénique de tétracétate de plomb fraîchement préparée (46), on ajoute quelques milligrammes d'hydroperoxyde. Le composé se dissout en provoquant un fort dégagement gazeux.

e) DÉCOMPOSITION THERMIQUE SOUS VIDE. — L'hydroperoxyde recristallisé a été soumis à la décomposition thermique sous vide avec récupération des produits condensables dans un piège à neige carbonique et des gaz non condensables dans une chute à mercure.

64 mg d'hydroperoxyde chauffé lentement sous $7 \cdot 10^{-3}$ mm de Hg fournissent 1,47 cm³ de gaz non condensables. La composition en volume pour-cent en est la suivante : anhydride carbonique : 4,5 ; oxygène : 90,0 ; gaz inertes non identifiés : 5,5.

Parmi les produits condensés, on caractérise : 5 mg de phénol (dérivé bromé) et 6 mg de N-(*p*-anisyl) anthraquinone monoimine. Une chromatographie du résidu permet de récupérer 15 mg d'hydroperoxyde non décomposé. Si on suppose que la décomposition de l'hydroperoxyde

(45) H. HOCK et S. LANG, *Ber.*, 1913, **75**, 313.

(46) A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green and Co., Londres, 1951, p. 194.

s'accompagne du départ d'un atome d'oxygène, on récupère donc 95 p. 100 de l'oxygène théorique. Quant au phénol et à la quinone imine, ils proviennent d'un second type de décomposition, fréquent chez les hydroperoxydes triphénylméthyliques (38).

2° N-(*p*-anisyl) imino-9 hydroxy-10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène XXI ($R' = \text{OCH}_3$), $C_{27}H_{21}\text{NO}_2$. — Ce carbinol, obtenu par réduction de l'hydroperoxyde correspondant, a été préparé également par phénylation de la N-(*p*-anisyl) anthraquinone monoimine XIV ($R' = \text{OCH}_3$) : à la solution obtenue en dissolvant 170 mg de quinone imine dans 50 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 2 cm³ de solution de phényllithium moléculaire. Après action de la glace et traitement habituel, on isole 174 mg de cristaux jaunes. $F = 183^\circ\text{-}184^\circ$ (benzène). Rendement en produit brut : 83 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 82,84 ; H, 5,41 ; N, 3,58. — Tr. : C, 82,93 ; H, 5,24 ; N, 3,62.

Spectre (CHCl_3) : max. à 262 (4,38) et 390 (2,56) (fig. 12).

L'hydrolyse acide, effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'hydroperoxyde correspondant a conduit à la phényl-10 hydroxy-10 anthrone-9 XXV (Rdt : 85 p. 100).

3° N-(*p*-diméthylaminophényl) imino-9 hydroperoxy-10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène XIII [$R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$], $C_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. — Lorsque l'on autoxyde le *p*-diméthylaminophénylamino-9 phényl-10 anthracène XII [$R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$] par barbotage d'oxygène dans sa solution éthérée, on isole difficilement de la résine résultant de l'évaporation du solvant un composé cristallin rouge brique qui est vraisemblablement l'hydroperoxyde XIII [$R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Sa décomposition (200-205°) s'accompagne, en effet, de départ d'oxygène. De plus, son hydrolyse acide fournit quantitativement l'hydroperoxyde de mésophénylantronyle et sa réduction au sulfite le carbinol XXI [$R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$] qui a aussi été obtenu par phénylation de la quinone imine correspondante (voir plus bas). Mais sa très faible solubilité et son instabilité n'ont pas permis de le purifier par recristallisation. En outre, dans les essais de chromatographie sur alumine, il se décompose en donnant partiellement le carbinol correspondant. Il n'a donc fourni qu'une analyse approximative :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 5,75 ; N, 6,66. — Tr. : C, 79,62 ; H, 5,65 ; N, 6,34. Cendres à la combustion : 1,54 p. 100.

Spectre (CHCl_3) : max. à 264 (4,35) et 440 (3,42). Ce spectre est voisin de celui du carbinol correspondant.

Au contraire, si l'autoxydation est effectuée en solution benzénique, on observe la précipitation du solvate benzénique (1 mol. C_6H_6)

que l'on peut obtenir avec un rendement de 97 p. 100. Ce solvate, cristaux rouges, déc. inst. 142-143°, s'hydrolyse également en hydroperoxyde de mésophénylanthrone (Rdt. 83 p. 100) et se réduit en carbinol (Rdt. 78 p. 100).

Anal. : Calc. p. 100 pour $C_{34}H_{30}N_2O_2$: C, 81,90 ; H, 6,06 ; N, 5,62 ; H_{mob} , 0,21. — Tr. : C, 81,70 ; H, 5,90 ; N, 5,80 ; H_{mob} , 0,19.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 266 (4,30) et 442 (3,64).

4° N-(*p*-diméthylaminophényl) imino-9 hydroxy-10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène **XXI** [$R' = N(CH_3)_2$], $C_{28}H_{24}N_2O$. — Ce carbinol, obtenu par réduction de l'hydroperoxyde précédent a été préparé aussi par phénylation de la quinone imine correspondante **XIV** [$R' = N(CH_3)_2$] : à la solution obtenue en dissolvant 0,5 g de quinone imine dans 50 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 5 cm³ de solution de phényllithium moléculaire. Après action de la glace et traitement habituel, on isole 0,37 g de cristaux rouge brique. F = 202-203° (benzène). Rendement en produit brut : 60 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,14 ; H, 5,98 ; N, 6,93. — Tr. : C, 82,94 ; H, 5,79 ; N, 7,10.

Spectre (C_2H_5OH) : max. à 266 (4,46) et 424 (2,70).

L'hydrolyse acide fournit la phényl-10 hydroxy-10 anthrone-9 **XXV** (Rdt : 75 p. 100).

CHAPITRE III

Action des oxydants et du peroxyde de benzoyle sur les phénylamino-9 anthracènes.

Nous avons montré au deuxième chapitre que l'autoxydation des phénylamino-9 anthracènes I (voir tableau de formules, p. 1202) s'effectuait vraisemblablement par un mécanisme en chaînes comportant deux réactions principales : la scission homolytique de la liaison N — H fournissant le radical II et la fixation de l'oxygène sur ce radical. Ce dernier est un hybride de résonance dont les principales formules limites sont une forme diarylazote *a* et une forme *b*, qui a le caractère d'un triphénylméthyle lorsque $R = C_6H_5$. L'obtention d'hydroperoxydes ou de leurs produits de déshydratation par autoxydation des anthranylaminés implique que II puisse réagir à l'oxygène sous la forme *b*.

Or, Julian et ses collaborateurs (5) qui ont préparé le radical II ($R = C_6H_5$, $R' = H$) par action des métaux en poudre sur le phénylimino-9 chloro-10 phényl-10 dihydro-9,10 anthracène III ($R' = H$,

$Y = Cl$) ont constaté qu'il ne conduisait à aucun produit d'autoxydation défini. Ayant, par contre, obtenu un dérivé N-nitrosé, ces auteurs ont conclu que ce radical ne pouvait réagir que sous la forme diarylazote *a*.

Cette conclusion n'est pas en contradiction avec nos observations de façon formelle, puisque nous avons précisément constaté que l'amine I ($R = C_6H_5$, $R' = H$), qui correspond à ce radical, ne s'autoxyde pas. Toutefois, ainsi qu'on l'a vu au chapitre précédent, l'absence de réactivité à l'oxygène de cette amine doit résulter plutôt de l'impossibilité de former le radical transitoire que de l'inaptitude de ce dernier à s'autoxyder. En d'autres termes, si un tel radical a été préparé en solution, non plus comme intermédiaire d'une réaction en chaînes, mais comme produit d'une réaction simple permettant de réaliser une concentration importante, il semble peu probable qu'il n'ait pas réagi avec l'oxygène pour donner le peroxyde symétrique IV ($R' = H$), tout comme le ferait un triphénylméthyle.

Il a donc paru souhaitable d'étudier d'autres modes de formation de tels radicaux. C'est pourquoi nous avons soumis les phénylamino-9 anthracènes à l'action de divers oxydants susceptibles d'arracher l'atome d'hydrogène de la fonction amine (*). Un premier paragraphe sera consacré aux résultats de ces essais. Les amines *p*-diméthylaminées [$R' = N(CH_3)_2$] des deux séries $R = H$ et $R = C_6H_5$ présentant un comportement particulier, un second paragraphe leur sera réservé. Enfin, cette étude de l'action des oxydants a été complétée par celle de l'action du peroxyde de benzoyle. Cette question fera l'objet d'un troisième paragraphe.

§ I. — Action des oxydants sur les phénylamino-9 anthracènes portant des restes R' autres que $N(CH_3)_2$.

I^o Série du phénylanthracène ($R = C_6H_5$). — Parmi les oxydants susceptibles de provoquer la scission homolytique de la liaison N — H, figure le permanganate de potassium en solution acétonique qui est le réactif classique de formation des diarylazotes depuis les travaux de Wieland (49). Il réagit instantanément avec les phénylamino-9 phényl-10 anthracènes. La réaction étant effectuée en présence d'air, on isole avec des rendements élevés, à partir des amines portant les substituants $R' = H$ et $R' = OCH_3$, les peroxydes symétriques IV ($R' = H$) et IV ($R' = OCH_3$). On obtient le même résultat lorsque l'oxydation génératrice de radicaux est réalisée par l'action des oxydes PbO₂

(*) Les résultats exposés dans ce chapitre ont été présentés en partie dans deux notes aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (47) (48).

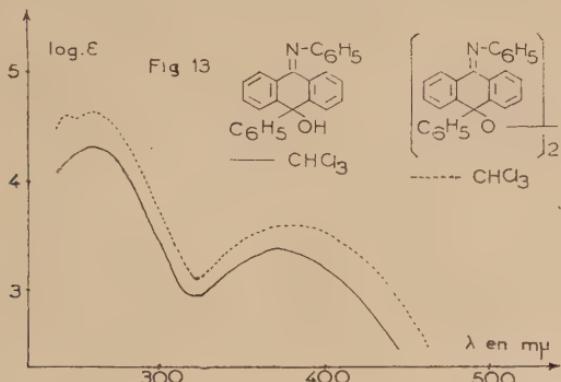
(47) J. RIGAUDY et G. CAUQUIS, *C. R.*, 1957, 245, 2318.

(48) G. CAUQUIS, *C. R.*, 1958, 247, 1208.

(49) H. WIELAND et S. GAMBARJAN, *Ber.*, 1906, 39, 1499.

et Ag_2O sur la solution benzénique des amines ou par celle du ferri-cyanure de potassium en milieu potassique 2 N.

La structure de ces peroxydes est confirmée par leur hydrolyse acide en peroxyde de mésophénylanthrone VII. De plus, leurs spectres d'absorption U. V. sont voisins de ceux des carbinols correspondants (fig. 13).

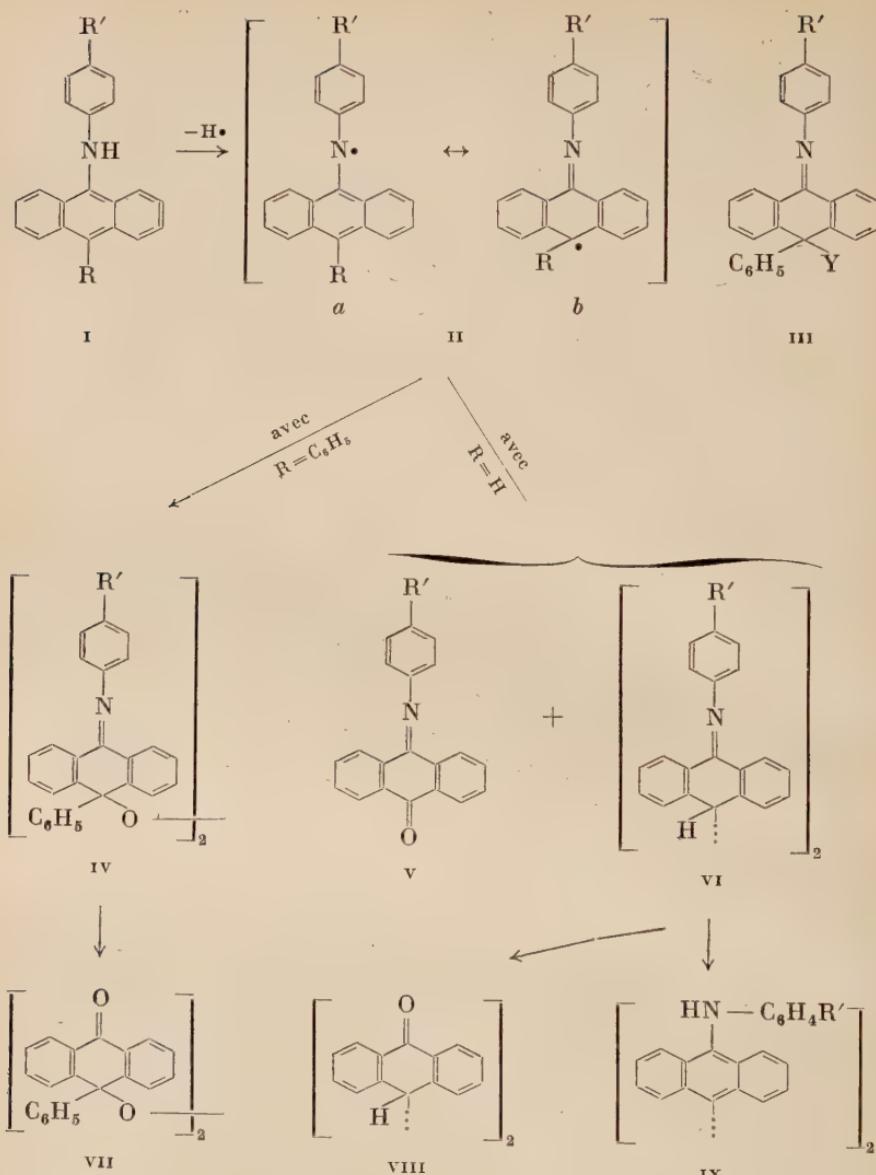


Il paraît donc singulier que le radical préparé par Julian et ses collaborateurs ne se soit pas autoxydé. En effet, si les radicaux II sont effectivement les produits primaires de nos réactions d'oxydation, ils semblent bien susceptibles de réagir avec l'oxygène comme des triphénylméthyles et, en quelque sorte, ces résultats apportent une confirmation supplémentaire au mécanisme que nous avons proposé pour l'autoxydation des anthranylaminés.

2^o Série de l'anthracène ($R = H$). — Dans cette série, la forme *b* des radicaux II ($R = H$) est un diphénylméthyle. Elle doit donc être moins favorisée dans la structure résonnante et l'on pouvait se demander si, dans leurs transformations, ces radicaux réagiraient également au carbone, ou s'ils se comporteraient comme des diarylazotes *a*.

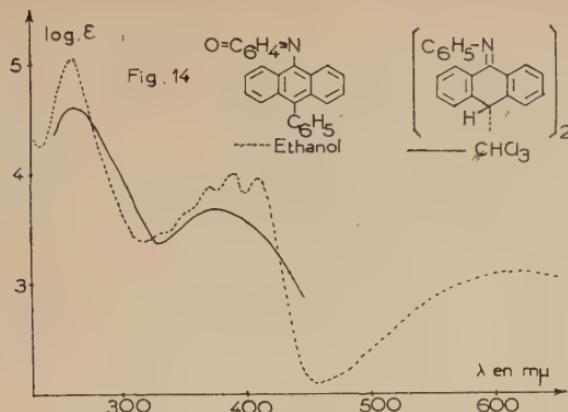
En fait, comme dans la série phénolée, nous avons mis en évidence des modes de réaction ne faisant intervenir que la forme *b*, radicalique au carbone. C'est ainsi que l'action du permanganate de potassium en solution acétonique sur les deux phénylamino-9 anthracènes I ($R = H, R' = \text{OCH}_3$) et I ($R = H, R' = \text{NO}_2$) conduit à des mélanges que l'on peut fractionner en les composés VI ($R' = \text{OCH}_3$ et NO_2), qui résultent de l'union de deux radicaux II *b* ($R = H, R' = \text{OCH}_3$ et NO_2) et les quinones imines V ($R' = \text{OCH}_3$ et NO_2) qui sont les produits d'oxydation des mêmes formes II *b*.

Le phénylamino-9 anthracène non substitué sur le phényle, I ($R = R' = H$), ne réagit pas à l'oxydation permanganique d'une façon fondamentalement différente de celle qui vient d'être indiquée. Cependant,



après une action prolongée, nous n'avons isolé que la quinone imine **v** ($\text{R}' = \text{H}$) à côté d'un fort pourcentage de l'amine qui n'avait pas réagi. Seule, l'action de l'oxyde de plomb PbO_2 permet d'isoler le composé de doublement **vi** ($\text{R}' = \text{H}$).

La structure des composés dianthranyliques **vi** est confirmée par leur spectre d'absorption (fig. 14) et par leur hydrolyse acide en dianthro-



nyle VIII. Ces composés VI, de type dihydroanthracénique, sont les isomères des diamines IX, de type anthracénique. Lorsque $\text{R}' = \text{NO}_2$, on peut d'ailleurs isoler, après l'oxydation permanganique de l'amino correspondante, une très faible quantité de la diamine IX ($\text{R}' = \text{NO}_2$) à côté du composé de doublement et de la quinone imine. En outre, l'isomérisation des trois composés VI isolés en les diamines correspondantes IX a pu être réalisée quantitativement par chauffage prolongé dans la potasse méthylique au reflux (18).

§ 2. — Action des oxydants sur les phénylamino-9 anthracènes portant les restes $\text{R}' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

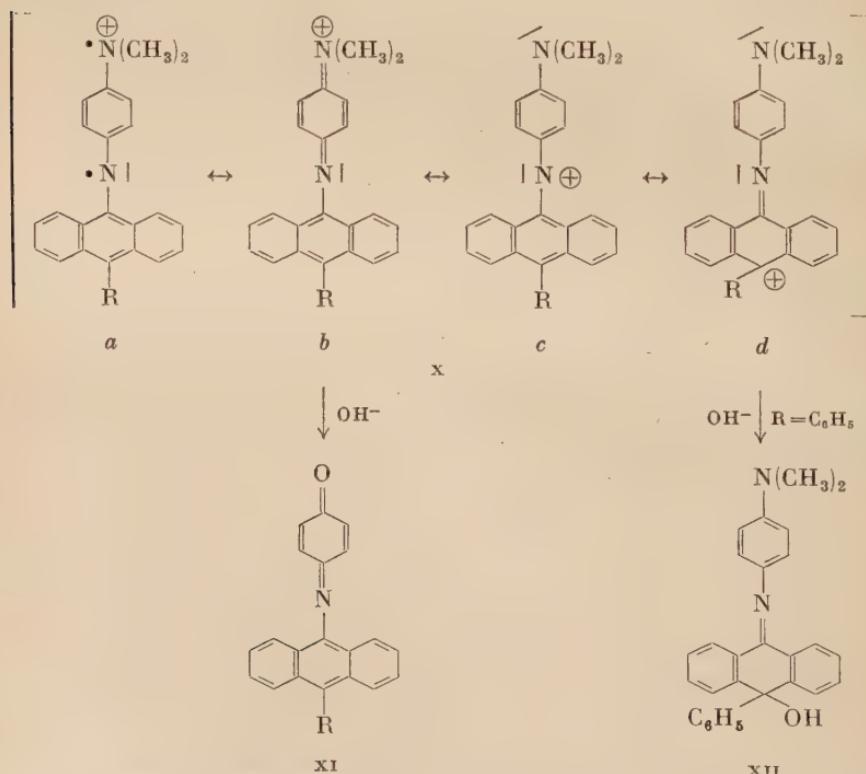
Lorsque le substituant R' est le groupement amine tertiaire $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, l'oxydation des phénylaminoanthracènes se trouve compliquée du fait de la présence dans la molécule de deux fonctions amine susceptibles de réagir. Outre la scission de la liaison N—H du groupe amine secondaire, les oxydants peuvent, en effet, provoquer le départ d'un électron du groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Toutefois, certains oxydants se comportent plutôt comme des déshydrogénants ; de sorte qu'il est possible de réaliser une oxydation partiellement limitée à la fonction amine secondaire.

1° **Oxydation simultanée des deux fonctions amine.** — Ce départ simultané d'un atome d'hydrogène et d'un électron conduit au cation X (voir tableau de formules, p. 1204) dans lequel se trouvent réunies la résonance propre des ions quinone-imonium (formes a, b et c) et celle d'une forme d qui a le caractère d'un triphénylcarbénium lorsque $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

a) Dans la série du phénanthracène, si l'oxydation est provoquée par le permanganate acétonique, elle s'accompagne de l'hydroxylation du cation réagissant comme ion triphénylcarbénium X d ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) et l'on isole le carbinol XII avec un rendement de 50 p. 100,

à côté d'une grande quantité de résines. Par contre, avec le ferricyanure de potassium en milieu potassique 2 N, on observe la désamination caractéristique des sels de quinone-imonium placés en milieu très alcalin (50), le cation réagissant sous la forme $x \cdot b$ ($R = C_6H_5$). Le groupe $N(CH_3)_2$ est éliminé sous forme de diméthylamine et l'on obtient, avec un rendement presque quantitatif, la N-(phényl-10 anthranyl-9) benzoquinone monoimine XI ($R = C_6H_5$) qui n'était pas connue. Sa structure a été confirmée par son spectre d'absorption à caractère anthracénique (fig. 14) et son hydrolyse en *p*-benzoquinone et dérivés de l'amino-9 phényl-10 anthracène.

b) Dans la série de l'anthracène, l'action du permanganate ne conduit qu'à des mélanges résineux complexes. Par contre, comme dans le cas de l'analogue phénylé, le ferricyanure de potassium en milieu potassique provoque l'élimination du groupe $N(CH_3)_2$. On isole, avec un rendement de 40 p. 100 la N-(anthranyl-9) benzoquinone monoimine XI ($R = H$) qui était également inconnue, à côté d'une faible quantité d'un produit vert dont la structure n'a pas été élucidée et de nombreuses résines.



(49) L. K. J. TONG, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 1090.

2^o Oxydation partiellement limitée à la fonction amine secondaire. — Une oxydation limitée de façon partielle à la fonction amine secondaire peut être réalisée, dans les deux séries, par action des oxydes PbO_2 et Ag_2O en milieu benzénique anhydre.

a) Dans la série du phénylanthracène, on peut en effet isoler par chromatographie sur alumine, à côté de la benzoquinone imine xi ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) et du carbinol xii qui proviennent d'une oxydation simultanée des deux fonctions amine, 2 p. 100 d'un produit peroxydique que les acides hydrolysent en peroxyde de mésophénylanthrone VII. Il s'agit donc vraisemblablement du peroxyde symétrique iv [$R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$] qui résulte de l'action de l'oxygène sur le radical ii [$R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$] produit par le seul départ de l'atome d'hydrogène de la fonction amine secondaire.

b) Avec la diamine de la série de l'anthracène ($R = \text{H}$) on n'isole que deux composés provenant de l'oxydation limitée à la fonction secondaire, à côté d'une grande quantité de résines qui résultent peut-être d'une oxydation plus avancée. La chromatographie permet, en effet, d'obtenir avec des rendements qui sont de l'ordre de 20 p. 100 le composé de doublement vi [$R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$] et la quinone imine v [$R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Toutes les tentatives d'isomérisation du composé de doublement en la diamine dianthranylique correspondante ix [$R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$] n'ont conduit qu'à des mélanges résineux.

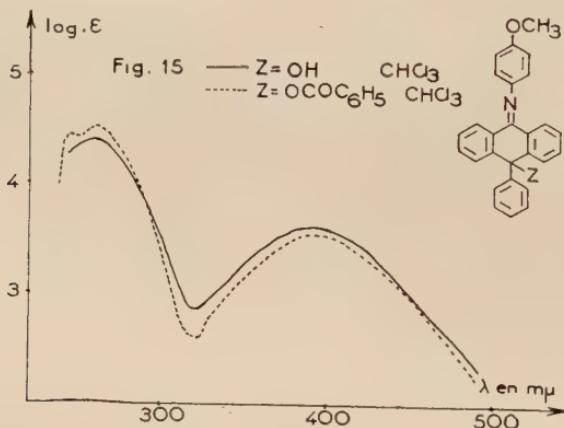
§ 3. — Action du peroxyde de benzoyle sur les phénylamino-9 anthracènes.

La réaction des peroxydes d'acyles avec les amines est un phénomène complexe dont le mécanisme n'est pas encore complètement élucidé. Étant donné le grand nombre de publications qui ont été récemment consacrées à cette question (⁵¹) et la diversité des modes de réaction que pouvaient présenter les phénylamino-9 anthracènes, il a paru digne d'intérêt de soumettre quelques-unes de ces amines secondaires à l'action du peroxyde de benzoyle.

En milieu benzénique, le peroxyde de benzoyle réagit sur les phénylamino anthracènes dès la température ordinaire et l'on peut extraire du milieu réactionnel une fraction acide, constituée par de l'acide benzoïque, et une fraction neutre, très résineuse et incristallisable. Il est toutefois possible d'isoler de cette dernière fraction divers composés définis en utilisant la chromatographie sur gel de silice. Les deux amines *p*-diméthylaminées n'ont cependant fourni aucun produit cristallisé.

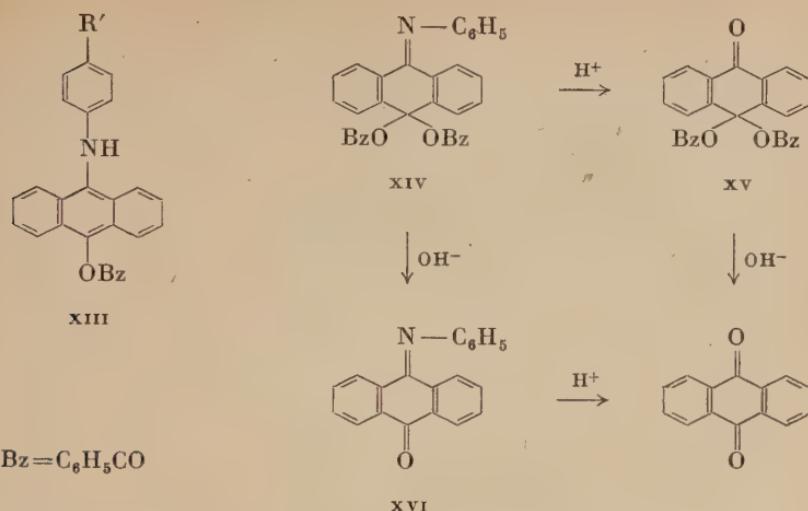
(⁵¹) C. WALLING, *Free radicals in solution*, John Wiley and Sons, New York, 1957, ch. XI, p. 590.

1^o Série du phénylanthracène ($R = C_6H_5$). — Lorsque l'on fait réagir en milieu benzénique, à la température ordinaire, un excès de peroxyde de benzoyle sur les amines non substituée I ($R = C_6H_5$, $R' = H$) et *p*-méthoxylée I ($R = C_6H_5$, $R' = OCH_3$) de la série du phénylanthracène, on constate que la réaction est terminée après 48 heures de contact des réactifs. Dans les deux cas, on extrait une quantité d'acide benzoïque correspondant approximativement à une molécule. Avec l'amine *p*-méthoxylée on isole, en outre, avec un rendement de 58 p. 100, un composé cristallisé qui est le benzoate du carbinol III ($R' = OCH_3$, $Y = OH$). L'hydrolyse alcaline de ce composé fournit en effet ce carbinol, que nous avons déjà décrit au deuxième chapitre ; de plus, les deux spectres d'absorption sont pratiquement confondus (fig. 15).



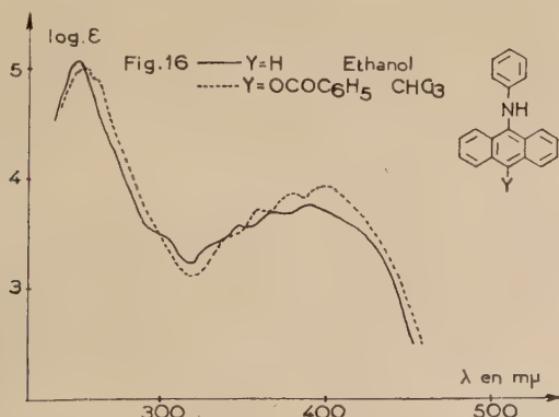
L'amine non substituée ($R' = H$) conduit vraisemblablement aussi au benzoate du carbinol correspondant III ($R' = H$, $Y = OH$), mais il n'a pas été possible d'obtenir cet ester sous forme cristallisée. Toutefois, l'hydrolyse alcaline de la résine, purifiée par des chromatographies successives, fournit le carbinol avec un rendement élevé. La synthèse de ce dernier composé a été effectuée par une autre voie : la phénylation de la quinone imine V ($R' = H$) selon le mode opératoire de Julian et coll. (5).

A côté de ces deux esters, il est possible d'isoler une faible quantité de peroxyde de mésophénylanthronyle VII.



2^o Série de l'anthracène (R = H). — Dans cette série, ce sont les amines non substituée, *p*-nitrée et *p*-méthoxylée I (R = H ; R' = H, NO₂ et OCH₃) qui ont été soumises à l'action du peroxyde de benzoyle en milieu benzénique à la température ordinaire. Les résultats sont différents selon que l'on oppose une ou deux molécules de peroxyde à chaque molécule d'amine.

Dans le premier cas, on isole après quelques jours de contact des réactifs, une molécule d'acide benzoïque et, avec des rendements



qui sont respectivement de 62, 60 et 43 p. 100, les benzoates de phénylaminoanthranols XIII (R' = H, NO₂ et OCH₃). Ces composés ont des spectres d'absorption voisins de ceux des amines correspondantes (fig. 16)

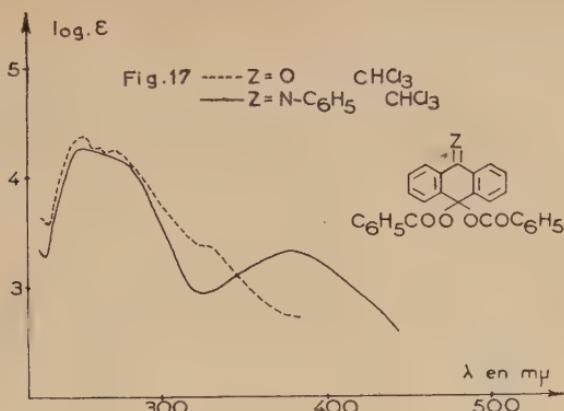
et leur hydrolyse alcaline conduit aux quinones imines v ($R' = H$, NO_2 et OCH_3) par suite de l'autoxydation rapide des aminoanthranols formés de façon transitoire. De plus, la synthèse du benzoate *p*.méthoxylé a été effectuée par benzoylation de la forme énolique de la phényl-aminoanthrone correspondante.

Dans cette réaction, les trois amines présentent des réactivités voisines et il n'est pas possible, par de simples observations qualitatives, de mettre en évidence des différences appréciables entre les vitesses réactionnelles. Tout autres sont les résultats obtenus en faisant réagir le peroxyde de benzoyle à raison de deux molécules de peroxyde par molécule d'amine : selon l'amine considérée, le cours de la réaction et la nature des corps isolés sont essentiellement différents.

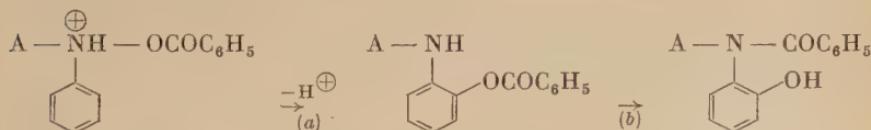
Après 10 jours de contact des réactifs, l'amine *p*-nitrée fournit le même produit que lorsque la réaction est effectuée avec une molécule de peroxyde ; la purification du benzoate de phénylaminoanthranol XIII ($R' = NO_2$) est simplement rendue plus délicate par la présence d'un excès de peroxyde. Au contraire, l'amine non substituée sur le phényle réagit dans le même temps avec deux molécules de peroxyde en libérant approximativement deux molécules d'acide benzoïque et en donnant naissance à un composé nouveau qui n'est pas le benzoate XIII ($R' = H$). Quant à l'amine *p*-méthoxylée, sa réaction semble rapide, et il se forme certainement des composés différents du benzoate correspondant. La fluorescence du milieu disparaît en effet rapidement alors que l'amine et le benzoate possèdent une fluorescence verte. Mais aucun composé défini n'a pu être isolé dans nos conditions opératoires.

Le produit provenant de l'action de deux molécules de peroxyde de benzoyle sur une molécule d'amine non substituée peut être isolé avec un rendement de 55 p. 100 en utilisant la chromatographie sur gel de silice. Il s'agit vraisemblablement de l'acylal benzoïque XIV de l'antraquinone imine phénylée XVI. En plus d'un spectre d'absorption à caractère dihydroanthracénique (fig. 17), il possède en effet la propriété de s'hydrolyser en milieu alcalin pour donner presque quantitativement cette quinone imine, tandis que son hydrolyse acide ménagée conduit avec un rendement de 94 p. 100 à un composé qui est très certainement le monoacylal benzoïque de l'antraquinone XV. Ce corps (spectre, fig. 17) est en effet très sensible aux alcalis qui le transforment quantitativement en antraquinone en libérant deux molécules d'acide benzoïque ainsi que l'a montré un dosage acidimétrique par potentiométrie. Une molécule d'antraquinone peut également être obtenue par hydrolyse acide de la quinone imine XVI résultant de l'hydrolyse alcaline de l'acylal iminé XIV.

A notre connaissance, le composé XV est le premier exemple d'acylal de l'antraquinone.



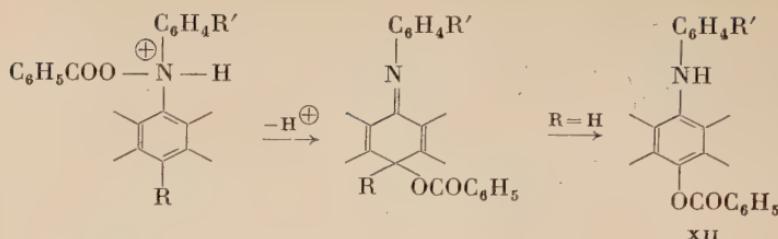
3° Interprétation des résultats. — Bien que le mécanisme de la réaction du peroxyde de benzoyle avec les amines secondaires $A - \text{NH} - B$ fasse encore l'objet de controverses, on admet généralement (51) que le premier temps du processus est une réaction polaire entre une molécule de l'amine et une molécule de peroxyde au cours de laquelle se forme le composé quaternaire ($AB\text{NH} - \text{OCOC}_6\text{H}_5\rightleftharpoons +\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) ; ce complexe subit ensuite divers réarrangements. En série benzénique, on isole fréquemment (52) (53) des *o*-hydroxybenzanilides issues de la suite de réactions *a* et *b* :



L'obtention des benzoates de phénylaminoanthranols XIII, dans la série de l'anthracène et des benzoates de carbinols III ($Y = \text{OCOC}_6\text{H}_5$) dans la série du phénylanthracène, pourrait résulter de la même façon d'une réaction polaire du peroxyde de benzoyle avec la fonction amine secondaire à laquelle ferait suite une migration transannulaire du reste benzyloxyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ équivalente à la réaction *a*. Cette étape ne serait pas suivie de la transposition inverse du reste benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ équivalente à la réaction *b*, du fait de l'encombrement stérique qui existe au voisinage de l'atome d'azote chez les phénylamino-9 anthracènes :

(52) L. HORNER et H. STEPPAN, *Ann. der Chemie*, 1957, 606, 47.

(53) J. T. EDWARD, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1464.



Toutefois, dans la série de l'anthracène, le reste R est un atome d'hydrogène et l'on peut supposer que c'est sa migration vers l'atome d'azote, à laquelle l'encombrement stérique ne s'oppose vraisemblablement pas, qui donne naissance aux benzoates de phénylaminoanthranols XIII en rétablissant la structure aromatique du noyau anthracénique. En série benzénique, on connaît d'ailleurs plusieurs exemples de réactions du peroxyde de benzoyle sur des amines ou des phénols encombrés ayant conduit, de façon identique, à des composés benzyloxyrés en para (54) (55).

En ce qui concerne l'action de deux molécules de peroxyde de benzoyle sur les amines de la série de l'anthracène, on pourrait admettre qu'elle comporte une attaque des benzoates de phénylaminoanthranols XIII par une deuxième molécule de peroxyde, selon un processus identique à celui qui vient d'être exposé. Mais il est alors difficile de comprendre pourquoi la nature des restes R' jouerait un rôle si important dans cette seconde réaction alors qu'elle semble avoir peu d'influence sur l'action d'une seule molécule de peroxyde.

Cela incite à penser que la réaction avec une première molécule de peroxyde qui conduit aux benzoates de phénylaminoanthranols est en fait une réaction radicalique, comportant l'attaque du sommet 10 du noyau anthracénique par les radicaux $C_6H_5COO^\cdot$ qui résultent de la scission homolytique du peroxyde. Une telle réaction radicalique n'intéressant que le squelette hydrocarboné, sans intervention des fonctions amine présentes dans la molécule, a déjà été constatée dans d'autres séries (56). D'ailleurs, il se peut que la réaction de scission du peroxyde et la réaction de fixation des radicaux $C_6H_5COO^\cdot$ sur le noyau anthracénique soient réunies dans un phénomène de décomposition en chaînes du peroxyde induit par le composé anthracénique (57).

Admettre qu'un tel processus radicalique est responsable de la formation des benzoates d'anthranols XIII permet d'expliquer que la vitesse de cette réaction varie peu lorsque l'on change le substituant R'. Au contraire, l'action d'une deuxième molécule de peroxyde, avec les

(54) L. HORNER et W. KIRMSE, *Ann. der Chemie*, 1955, **597**, 66.

(55) C. WALLING et R. B. HODGDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 228.

(56) W. H. URRY et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3322.

(57) C. WALLING, *Free radicals in solution*, John Wiley and Sons, New York, 1957, ch. X, p. 477.

variations de réactivité que nous avons signalées, est vraisemblablement une réaction polaire de la fonction amine sensible à l'influence de ces substituants R'. C'est ainsi que le groupement R' = NO₂, accepteur d'électrons, diminue suffisamment le pouvoir nucléophile de l'atome d'azote de cette fonction amine pour interdire une seconde réaction avec le peroxyde de benzoyle, tout au moins dans nos conditions opératoires.

Partie expérimentale.

§ I. — Action des oxydants sur les phénylamino-9 anthracènes portant des restes R' autres que N(CH₃)₂.

A. Série du phénylanthracène (R = C₆H₅). — I^o Oxydation permanganique. — a) Ex. : bis(*p*-méthoxyphénylimino-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthryl-10) peroxyde IV (R' = OCH₃), C₅₄H₄₀N₂O₄.

0,5 g de *p*-méthoxyphénylimino-9 phényl-10 anthracène est dissous dans 100 cm³ d'acétone et on ajoute lentement 50 cm³ de solution acétonique de permanganate de potassium à 2,5 g/litre. Après un repos de 30 minutes, la fluorescence ayant disparu, on verse sur l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est évaporée après séchage et la résine obtenue est cristallisée par grattage avec un mélange alcool-éther 1/1. On obtient 0,33 g de cristaux jaunes (Rdt : 65 p. 100). F_{déc} = 225-226° (dissolution dans le tétrahydrofurane et précipitation par addition d'alcool. Solvate benzénique, F_{déc} = 175°).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,05 ; H, 5,16 ; N, 3,59. — Tr. : C, 82,8 ; H, 5,3 ; N, 3,5.

Spectre (CHCl₃) : max. à 242 (4,56), 264 (4,63), 400 (3,80) (fig. 13).

b) Hydrolyse acide : même technique que pour l'hydrolyse des hydroperoxydes du chapitre II. On obtient le peroxyde de mésophénylanthronyle VII. Rendement : 75 p. 100. F = 285°. Pas de dépression avec un échantillon de référence préparé selon (⁵⁸).

c) bis(phénylimino-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthryl-10) peroxyde IV (R' = H), C₅₂H₃₆N₂O₂.

Même préparation à partir du phénylamino-9 phényl-10 anthracène. Rendement : 40 p. 100. Aiguilles jaunes. F_{déc} = 240-242° (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,64 ; H, 5,03 ; N, 3,88. — Tr. : C, 86,5 ; H, 5,0 . N, 3,58.

Spectre (CHCl₃) : max. à 244 (4,57), 260 (4,62), 378 (3,59).

Hydrolyse acide en peroxyde de mésophénylanthronyle. Rendement : 95 p. 100.

(⁵⁸), C. LIEBERMANN, A. GLAENZ et S. LINDENBAUM, *Ber.*, 1904, **37**, 3337.

2^o Oxydation par l'oxyde de plomb PbO₂. — Ex. : action sur le *p*-méthoxyphénylamino-9 phényl-10 anthracène. La solution de 0,107 g d'amine dans 50 cm³ de benzène anhydre est agitée avec 0,4 g de PbO₂ sec jusqu'à disparition de la fluorescence verte (environ 10 minutes). La solution, filtrée, est amenée à sec et la résine obtenue est cristallisée par le mélange alcool-éther 3/2. On obtient le peroxyde IV ($R' = \text{OCH}_3$). Rendement : 53 p. 100.

3^o Oxydation par le ferricyanure de potassium. — Ex. : action sur le phénylamino-9 phényl-10 anthracène. La solution de 0,1 g d'amine dans 50 cm³ de benzène est agitée 8 heures avec 25 cm³ d'une solution de Fe(CN)₆K₃ dans la potasse 2 N à 100 g/litre. La solution benzénique est lavée à neutralité, et amenée à sec. La résine est cristallisée. On obtient le peroxyde IV ($R' = \text{H}$). Rendement : 40 p. 100.

B. Série de l'anthracène ($R = \text{H}$). — **1^o Oxydation permanganique.** — *a)* Ex. : action sur le *p*-nitrophénylamino-9 anthracène I ($R = \text{H}$, $R' = \text{NO}_2$).

A la solution de 0,6 g d'amine dans 120 cm³ d'acétone, on ajoute lentement la solution de 0,45 g de MnO₄K dans 120 cm³ d'acétone. Après 12 heures de repos, on filtre le précipité d'oxyde de manganèse et on l'extract au benzène pour dissoudre quelques cristaux jaunes qui l'accompagnent. La solution acétonique est amenée à sec et le résidu repris au benzène chaud. Les solutions benzéniques réunies (volume total, environ 500 cm³) sont chromatographiées sur alumine Prolabo (tamis 80) séchée 30 minutes à 125°. On isole successivement en éluant au benzène, à l'éther puis au mélange alcool-éther 1/1 :

la quinone-imine V ($R' = \text{NO}_2$) : 0,207 g, soit Rdt : 33 p. 100 ;

le composé de doublement VI ($R' = \text{NO}_2$) : 0,250 g, soit Rdt : 41 p. 100 ;

la diamine IX ($R' = \text{NO}_2$) : 0,042 g, soit Rdt : 7 p. 100.

b) L'action du permanganate sur des amines non substituée ($R' = \text{H}$) et *p*-méthoxylée ($R' = \text{OCH}_3$) s'effectue selon un mode opératoire identique. Toutefois, dans le cas de l'amine non substituée, on n'isole que la quinone imine V ($R' = \text{H}$) (Rdt : env. 40 p. 100) à côté de l'amine inchangée et, dans le cas de l'amine *p*-méthoxylée, la quinone imine V ($R' = \text{OCH}_3$) (Rdt : 40 p. 100) et le composé de doublement de type dihydroanthracénique VI ($R' = \text{OCH}_3$) (Rdt : 30 p. 100).

2^o Oxydation par l'oxyde de plomb PbO₂. — L'application du mode opératoire décrit pour la série phénylée à l'amine non substituée et à l'amine *p*-méthoxylée fournit les composés VI ($R' = \text{H}$) et VI ($R' = \text{OCH}_3$) avec des rendements qui sont respectivement de 60 et 70 p. 100.

3^o Description des produits obtenus. — *a)* BISPHÉNYLIMINO-9,9' TÉTRAHYDRO-9,10,9',10' BIANTHRYLE-10,10' VI ($R' = H$), $C_{40}H_{28}N_2$. — Poudre jaune. $F = 230\text{--}231^\circ$ (acétate d'éthyle).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,52 ; H, 5,26 ; N, 5,22. — Tr. : C, 89,6 ; H, 5,6 ; N, 5,1.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 260 (4,61), 375 (3,68) (fig. 14).

b) BIS-*p*-MÉTHOXYPHÉNYLIMINO-9,9' TÉTRAHYDRO-9,10,9',10' BIANTHRYLE-10,10' VI ($R' = OCH_3$), $C_{42}H_{32}N_2O_2$. — Prismes jaunes. $F = 256\text{--}257^\circ$ (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,54 ; H, 5,41 ; N, 4,70. — Tr. : C, 84,7 ; H, 5,6 ; N, 4,1.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 260 (4,42), 394 (3,68).

c) BIS-*p*-NITROPHÉNYLIMINO-9,9' TÉTRAHYDRO-9,10,9',10' BIANTHRYLE-10,10' VI ($R' = NO_2$), $C_{40}H_{26}N_4O_4$. — Prismes orange. $F_{déc} = 318\text{--}320^\circ$ (toluène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,66 ; H, 4,18 ; N, 8,94. — Tr. : C, 76,8 ; H, 4,2 ; N, 8,9.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 240 (4,72), 320 (4,67).

d) N-(*p*-NITROPHÉNYL) ANTHRAQUINONE MONOIMINE V ($R' = NO_2$), $C_{20}H_{12}N_2O_3$. — Tablettes orangées. $F = 202^\circ$, puis 206° (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,16 ; H, 3,68 ; N, 8,53. — Tr. : C, 73,2 ; H, 3,9 ; N, 8,5.

Spectre (C_2H_5OH) : max. à 252 (4,48), 278 (4,19), 322 (4,27), 395 (3,58).

e) POUR LA DIAMINE IX ($R' = NO_2$), voir plus loin.

4^o Hydrolyse acide des composés VI. — En appliquant le mode opératoire décrit à propos des hydroperoxydes du chapitre II, on obtient le dianthronyle VIII, $F = 295\text{--}296^\circ$. Pas de dépression avec un échantillon de référence préparé selon (⁵⁹). Les rendements sont les suivants : $R' = H$, 99 p. 100 ; $R' = OCH_3$, 75 p. 100 ; $R' = NO_2$, 61 p. 100.

5^o Isomérisation des composés VI : les diamines dianthranyliques IX. —

a) BIS-PHÉNYLAMINO-9,9' BIANTHRYLE-10,10' IX ($R' = H$), $C_{40}H_{28}N_2$. — Technique inspirée de (¹³) : 0,15 g du composé VI ($R' = H$) est mis en suspension dans 50 cm³ de potasse méthylique N fraîchement préparée en ébullition. On ajoute du dioxane jusqu'à dissolution complète (env. 30 cm³) et maintient au reflux pendant 3 heures. Il se développe une fluorescence verte et au refroidissement on observe un abondant précipité jaune. On le sépare, le lave à l'eau jusqu'à neutralité puis à

(⁵⁹) O. DIMROTH, Ber., 1901, 34, 219.

l'alcool. On obtient 0,145 g de cristaux jaune citron fluorescents en vert (Rdt : 96 p. 100). F = 440-442° (dioxane).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 89,52 ; H, 5,26 ; N, 5,22 ; H_{mob}, 0,38. — Tr. : C, 89,5 ; H, 5,2 ; N, 5,1 ; H_{mob}, 0,37.

Spectre (CHCl₃) : max. à 254 (5,05), 362 (3,82), 382 (4,02), 410 (4,19).

b) Bis-*p*-MÉTHOXYPHÉNYLAMINO-9,9' BIANTHRYLE-10,10' IX (R' = OCH₃), C₄₂H₃₂N₂O₂. — Feuillet jaune citron fluorescents en vert (Rdt : 92 p. 100). F = 343-344° (toluène, solvate déc. = 220°).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,54 ; H, 5,41 ; N, 4,70 ; H_{mob}, 0,34. — Tr. : C, 84,5 ; H, 5,4 ; N, 4,4 ; H_{mob}, 0,32.

Spectre (CHCl₃) : max. à 255 (5,19), 320 (3,87), 360 (3,92), 380 (4,04), 420 (4,18).

c) Bis-*p*-NITROPHÉNYLAMINO-9,9' BIANTHRYLE-10,10' IX (R' = NO₂), C₄₀H₂₆N₂O₄. — Cristaux jaunes non fluorescents (Rdt : 92 p. 100). F_{déc} = 445-446° (dioxane). Composé peu soluble, difficile à purifier. Pas de dépression avec le produit provenant directement de l'oxydation permanganique.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,66 ; H, 4,18 ; N, 8,94. — Tr. : C, 76,4 ; H, 4,5 ; N, 8,3.

Spectre (CHCl₃) : max. à 260 (5,12), 362 (4,45), 387 (4,53), 408 (4,59).

§ 2. — Action des oxydants sur les phénylaminophényles portant les restes R' = N(CH₃)₂.

A. Oxydation simultanée des deux fonctions amine. — 1^o Série du phénylanthracène. — a) OXYDATION PERMANGANIQUE. — 0,1 g d'amine I [R = C₆H₅, R' = N(CH₃)₂] est dissous dans 20 cm³ d'acétone et on ajoute 20 cm³ de solution acétonique MnO₄K à 2,5 g par litre. Après repos pendant 1 heure, on filtre l'oxyde de manganèse, verse sur l'eau, et reprend à l'éther. La solution éthérée est évaporée après séchage et la résine obtenue est reprise au benzène et chromatographiée sur alumine. A côté d'une grande quantité de résines, on isole 0,049 g de carbinol XII (Rdt : 45 p. 100). F = 202-203°. Pas de dépression avec le carbinol obtenu par phénylation de la quinone imine correspondante (chapitre II).

b) OXYDATION PAR LE FERRICYANURE DE POTASSIUM : la N-(phényl-10-anthryl-9) benzoquinone monoimine XI (R = C₆H₅), C₂₈H₁₇NO. 0,940 g d'amine est dissous dans 200 cm³ de benzène et la solution est agitée 10 minutes avec 150 cm³ d'une solution de Fe(CN)₆K₃ dans la potasse 2 N à 20 g/litre (odeur de diméthylamine). La solution benzénique bleu-vert obtenue est lavée jusqu'à neutralité, séchée et évaporée. La résine est cristallisée par grattage avec du cyclohexane. On obtient 0,830 g

(Rdt : 95 p. 100) de benzoquinone imine XI ($R = C_6H_5$). $F = 197\text{-}198^\circ$ (cyclohexane). Cristaux bleu noir non fluorescents.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,88 ; H, 4,77 ; N, 3,90. — Tr. : C, 86,9 ; H, 4,8 ; N, 3,8.

Spectre (C_2H_5OH) : max. à 260 (5,07), 350 (3,63), 370 (3,87), 387 (4,01), 410 (3,95), 640 (3,14) (fig. 14).

c) HYDROLYSE ACIDE DE LA BENZOQUINONE IMINE XI ($R = C_6H_5$). — Une hydrolyse acide de cette quinone imine devrait donner la benzoquinone et l'aminophénol-10 anthracène. En fait, la quinone oxyde cette amine primaire et on obtient de l'hydroquinone et un produit d'oxydation de l'amine : la phénol-10 hydroxy-10 anthrone-9 (sous forme de son éther éthylique). La possibilité d'une telle réaction d'oxydoréduction a été vérifiée en faisant réagir de la quinone sur l'aminophénol-10 anthracène en milieu acide.

α) 0,098 g de benzoquinone imine XI ($R = C_6H_5$) est dissous dans 10 cm³ d'alcool chlorhydrique à 15 p. 100 d'acide 22° Bé R. P. Après quelques minutes d'ébullition, la solution est décolorée. On verse sur l'eau, reprend à l'éther. La solution éthérée est lavée à CO_3HNa 10 p. 100, à l'eau, puis évaporée. On obtient 0,044 g d'éther éthylique de la phénolhydroxyanthrone. $F = 155^\circ$. Pas de dépression avec un échantillon préparé selon (60).

β) 0,100 g de benzoquinone imine XI ($R = C_6H_5$) est mis en suspension dans 10 cm³ d'acide sulfurique aqueux à 30 p. 100 maintenu au reflux. Après décoloration, on filtre le précipité blanc de composé anthracénique, on rend alcalin par de la soude concentrée et ajoute un excès de chlorure ferrique $FeCl_3$ R. P. Par entraînement à la vapeur, on obtient la benzoquinone en aiguilles jaunes à odeur caractéristique. $F = 115^\circ$.

2^o Série de l'anthracène. — OXYDATION PAR LE FERRICYANURE : la N-(anthryl-9) benzoquinone monoimine XI ($R = H$), $C_{20}H_{13}NO$.

Par application du mode opératoire décrit pour l'analogue phénylé, on n'obtient que des résines incristallisables. Terminer par une chromatographie en milieu benzénique sur Silicagel Davison (tamis 60-200) séché 30 minutes à 125°. A côté de nombreuses résines, on isole une petite quantité de produit vert (structure inconnue) et la benzoquinone imine XI ($R = H$) (Rdt : 40 p. 100). Cristaux bleu foncé. $F = 116\text{-}117^\circ$ (cyclohexane).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,78 ; H, 4,63 ; N, 4,94. — Tr. : C, 85,0 ; H, 4,8 ; N, 4,7.

Spectre (C_2H_5OH) : max. à 258 (5,12), 360 (3,82), 378 (3,95), 398 (3,87), 640 (3,12).

(60) C. LIEBERMANN et S. LINDENBAUM, *Ber.*, 1905, 38, 1799.

L'hydrolyse acide donne de l'anthraquinone (Rdt : 88 p. 100) et de la benzoquinone (Rdt : 30 p. 100).

B. Oxydation limitée à la fonction amine secondaire. —
1^o Série du phénylanthracène. — Le bis(*p*-diméthylaminophénylimino-9 phényl-10 dihydro-9,10 anthryl-10) peroxyde IV [R' = N(CH₃)₂], C₅₆H₄₆N₄O₂.

La technique d'oxydation par l'oxyde de plomb PbO₂ est identique à celle qui a été décrite à propos des amines portant des restes autres que N(CH₃)₂. La résine est reprise par le benzène et chromatographiée sur alumine. On élue successivement la N-(phényl-10 anthryl-9) benzoquinone monoimine XI (R = C₆H₅) (Rdt : 48 p. 100), une petite quantité d'un produit violet de structure inconnue, une fraction orangée, puis le carbinol XII (Rdt : 48 p. 100). La fraction orangée laisse par évaporation un composé cristallisé rouge brique qui est certainement le peroxyde symétrique IV [R' = N(CH₃)₂]. F_{déc} = 245-250° (Rdt : 2 p. 100). Pratiquement insoluble dans tous les solvants usuels. L'hydrolyse acide (même technique que pour les autres peroxydes) fournit le peroxyde de mésophénylanthrone VII (Rdt : 95 p. 100).

2^o Série de l'anthracène. — Le bis-*p*-diméthylaminophénylimino-9,9' tétrahydro-9,10,9',10' bianthryle-10,10' VI [R' = N(CH₃)₂], C₄₄H₃₈N₄.

Oxydation par l'oxyde PbO₂. La résine, reprise au benzène, est chromatographiée sur alumine. On élue successivement la quinone imine V [R' = N(CH₃)₂] (Rdt : 20 p. 100) et le composé de doublement VI (Rdt : 20 p. 100).

Cristaux rouge brique. F_{déc} = 323-325° (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,85 ; H, 6,15 ; N, 9,00. — Tr. : C, 84,9 ; H, 6,2 ; N, 9,2.

Spectre (CHCl₃) : max. à 268 (4,68), 440 (4,04).

Hydrolyse acide en dianthrone VIII (Rdt : 78 p. 100). Le chauffage dans la potasse méthylique ne fournit que des résines ineristallisables.

§ 3. — Action du peroxyde de benzoyle sur les phénylamino-9 anthracènes.

A. Série du phénylanthracène. — I^o Action du peroxyde de benzoyle sur le *p*-méthoxyphénylamino-9 phényl-10 anthracène. — Le *p*-méthoxyphénylimino-9 phényl-10 benzyloxy-10 dihydro-9,10 anthracène III (R' = OCH₃, Y = C₆H₅COO), C₃₄H₂₅NO₃.

Le peroxyde de benzoyle est purifié et dosé selon (⁶¹). 0,680 g d'amine

(⁶¹) A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green and Co., Londres, 1951, p. 765.

est dissous dans 150 cm³ de benzène anhydre. On ajoute la solution de 0,500 g de peroxyde de benzoyle dans 80 cm³ de benzène anhydre. Après 48 heures de contact, la fluorescence a disparu. La solution benzénique est lavée trois fois par 50 cm³ de CO₃HNa 10 p. 100. Par acidification de la solution bicarbonatée et extraction à l'éther, on isole 0,175 g d'acide benzoïque (Rdt : 80 p. 100, en supposant la formation d'une molécule par molécule d'amine). La solution benzénique, lavée à l'eau, puis séchée, est amenée à petit volume. Il cristallise 0,01 g de peroxyde de mésophénylanthronyle. Après séparation, la solution est amenée à un volume de 100 cm³ et chromatographiée sur alumine ou gel de silice. À côté de nombreuses résines, on isole 0,514 g (Rdt : 58 p. 100) du benzoate III (R' = OCH₃, Y = C₆H₅COO). Cristaux jaunes. F_{déc} = 226-227° (éthanol).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 82,40 ; H, 5,09 ; N, 2,83. — Tr. : C, 82,4 ; H, 5,2 ; N, 2,8.

Spectre (CHCl₃) : max. à 244 (4,42), 264 (4,44), 395 (3,48) (fig. 15).

Hydrolyse alcaline : 0,057 g du produit précédent est traité au reflux pendant une heure par 15 cm³ de potasse méthylique fraîchement préparée. La solution jaune obtenue est versée sur l'eau. On reprend par l'éther et amène à sec. Résine incristallisable. On reprend au cyclohexane et passe sur alumine. On obtient 0,029 g de carbinol III (R' = OCH₃, Y = OH) (Rdt : 65 p. 100). F = 183-184°. Pas de dépression avec le composé obtenu par phénylation de la quinone imine correspondante (chapitre II).

2^o Action du peroxyde de benzoyle sur le phénylamino-9 phényl-10 anthracène. — *a)* Par application d'une technique identique à celle qui a été décrite pour l'amine *p*-méthoxylée, on isole, à côté d'une petite quantité de peroxyde de mésophénylanthronyle, une résine jaune clair ne fournissant qu'une seule zone lors des chromatographies sur alumine ou gel de silice, mais qu'il est impossible de faire cristalliser. Cependant, il s'agit certainement du benzoate III (R' = H, Y = C₆H₅COO). Son spectre est voisin de celui du carbinol III (R' = H, Y = OH) que l'on obtient quantitativement par hydrolyse alcaline.

b) Phénylimino-9 phényl-10 hydroxy-10 dihydro-9,10 anthracène III (R' = H, Y = OH), C₂₆H₁₉NO.

Ce carbinol a été préparé par phénylation de la quinone imine correspondante selon (⁵) (Rdt : 72 p. 100). Tablettes jaune pâle. F = 164-165° (éthanol), 165° d'après (⁵).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,40 ; H, 5,30 ; N, 3,88 ; H_{mob}, 0,28. — Tr. : C, 86,5 ; H, 5,3 ; N, 4,0 ; H_{mob}, 0,3.

Spectre (CHCl₃) : max. à 260 (4,31), 370 (3,36).

Hydrolyse acide en phénylhydroxyanthrone (Rdt : 95 p. 100).

B. Série de l'anthracène. — I^o Action d'une molécule de peroxyde sur une molécule d'amine. — a) PHÉNYLAMINO-9 BENZOYOXY-10 ANTHRACÈNE XIII ($R' = H$), $C_{27}H_{19}NO_2$. — 0,600 g de phénylamino-9 anthracène est dissous dans 40 cm³ de benzène anhydre. On ajoute la solution obtenue en dissolvant 0,600 g de peroxyde de benzoyle dans 30 cm³ de benzène anhydre et abandonne 24 heures. La solution est alors extraite 3 fois avec 150 cm³ de CO_3Na_2 10 p. 100. Par acidification de la solution carbonatée et extraction à l'éther, on isole 0,260 g d'acide benzoïque (Rdt : 97 p. 100). La solution benzénique est lavée à l'eau et évaporée. La résine est cristallisée à l'alcool. On obtient 0,540 g du composé XIII ($R' = H$) (Rdt : 62 p. 100). Cristaux jaune clair à fluorescence verte. $F = 233\text{--}234^\circ$ (ac. d'éthyle).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,27 ; H, 4,92 ; N, 3,60 ; H_{mob} , 0,26. — Tr. : C, 83,4 ; H, 4,9 ; N, 3,8 ; H_{mob} , 0,27.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 253 (4,94), 357 (3,65), 377 (3,82), 398 (3,88) (fig. 16).

L'hydrolyse alcaline par la potasse méthylique N donne la N-phényl anthraquinone monoimine v ($R' = H$) (Rdt : 90 p. 100).

b) p-MÉTHOXYPHÉNYLAMINO-9 BENZOYOXY-10 ANTHRACÈNE XIII ($R' = OCH_3$), $C_{28}H_{21}NO_3$. — Même technique en effectuant la réaction à l'abri de l'air (tube scellé) pour éviter l'autoxydation de l'amine. Le produit est isolé par chromatographie de la solution benzénique sur gel de silice (Rdt : 43 p. 100). Rendement en acide benzoïque : 90 p. 100. Cristaux jaunes à fluorescence jaune-vert. $F = 245\text{--}246^\circ$ (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,17 ; H, 5,05 ; N, 3,34 ; H_{mob} , 0,24. — Tr. : C, 80,3 ; H, 5,0 ; N, 3,5 ; H_{mob} , 0,22.

Spectre (C_2H_5OH) : max. à 254 (5,03), 320 (3,60), 356 (3,67), 374 (3,72), 390 (3,68), 422 (3,66).

Hydrolyse alcaline en N-p-méthoxyphényl anthraquinone monoimine v ($R' = OCH_3$) (Rdt : 90 p. 100).

c) p-NITROPHÉNYLAMINO-9 BENZOYOXY-10 ANTHRACÈNE XIII ($R' = NO_2$), $C_{27}H_{18}N_2O_4$. — Même technique sans précautions spéciales contre l'air. Le composé est isolé plus aisément par chromatographie sur gel de silice (Rdt : 60 p. 100). Rendement en acide benzoïque : 85 p. 100. Cristaux jaunes à fluorescence verte (malgré la présence de NO_2). $F_{déc} = 267\text{--}268^\circ$ (benzène).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,64 ; H, 4,18 ; N, 6,45 ; H_{mob} , 0,23. — Tr. : C, 74,6 ; H, 4,2 ; N, 6,5 ; H_{mob} , 0,29.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 260 (4,80), 362 (4,24), 378 (4,36), 398 (4,34).

Hydrolyse alcaline en N-p-nitrophényl anthraquinone monoimine v ($R' = NO_2$) (Rdt : 98 p. 100).

d) p-MÉTHOXYPHÉNYLAMINO-9 ANTHRONE-10, $C_{21}H_{17}NO_2$. — La bromoanthrone est préparée selon (62). Condensation sur la *p*-anisidine par analogie avec (38) (Rdt : 52 p. 100). Purification par dissolution à froid dans $CHCl_3$ et addition d'éther de pétrole 30-60. Cristaux jaune d'or. $F = 150-151^\circ$. Composé instable s'autoxydant en quinone imine correspondante.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,98 ; H, 5,43 ; N, 4,44. — Tr. : C, 80,4 ; H, 5,4 ; N, 4,6.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 270 (4,32).

Spectre (C_2H_5OH) : énolisation partielle, max. à 460 (4,84), 320 (3,54), 376 (3,53), 408 (3,56).

e) p-MÉTHOXYPHÉNYLAMINO-9 BENZOYLOXY-10 ANTHRACÈNE PAR ACTION DE C_6H_5COCl SUR L'ANTHRONE PRÉCÉDENTE. — Par analogie avec (38). Rdt : 93 p. 100. Pas de dépression avec le produit obtenu par action du peroxyde de benzoyle sur l'amine correspondante.

2^o Action de deux molécules de peroxyde sur une molécule d'amine. —

a) PHÉNOLIMINO-9 DIBENZOYLOXY-10,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNE XIV, $C_{34}H_{23}NO_4$. — 0,200 g de phénylaminio-9 anthracène est dissous dans 30 cm³ de benzène anhydre et on ajoute 0,400 g de peroxyde de benzoyle dissous dans 30 cm³ de benzène anhydre. Après une semaine de repos, la solution, non fluorescente, est extraite trois fois avec 50 cm³ de CO_3HNa 10 p. 100. Par acidification de la solution bicarbonatée et extraction à l'éther, on isole 0,180 g d'acide benzoïque (Rdt : 98 p. 100, en supposant la formation de deux molécules par molécule d'amine). La solution benzénique, lavée et séchée, est chromatographiée sur gel de silice. On obtient 0,190 g du composé XIV (Rdt : 55 p. 100) et des résines non cristallisables. Cristaux jaunes. $F_{dec} = 240-241^\circ$ (ac. d'éthyle).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,14 ; H, 4,55 ; N, 2,75 ; H_{mob} , 0. — Tr. : C, 80,2 ; H, 4,6 ; N, 2,9 ; H_{mob} , 0.

Spectre ($CHCl_3$) : max. à 253 (4,26), 380 (3,30) (fig. 17).

b) HYDROLYSE ALCALINE. — 0,051 g du composé précédent est traité par 5 cm³ de potasse méthylique N au reflux pendant 10 minutes. On verse sur l'eau, reprend à l'éther. On obtient 24 mg de N-phényl-anthraquinone monoimine XVI (Rdt : 85 p. 100). $F = 122^\circ$. Pas de dépression avec le produit provenant de l'autoxydation de l'amine correspondante.

c) HYDROLYSE ACIDE. — Le monoacylal benzoïque de l'anthraquinone ou oxo-9 dibenzoyloxy-10,10 dihydro-9,10 anthracène XV, $C_{28}H_{18}O_5$.

(62) F. GOLDMANN, *Ber.*, 1887, 20, 2436.

0,100 g du composé XIV est mis en suspension dans 10 cm³ d'alcool chlorhydrique à 5 p. 100 d'acide conc. R. P. En tiédissant, l'insoluble primitivement jaune devient incolore. On le sépare, le lave à l'eau jusqu'à neutralité et à l'alcool. On obtient 0,080 g de cristaux incolores (Rdt : 94 p. 100). F_{déc} = 255-256° (éthanol). Le composé se détruit par recristallisations successives : on obtient de l'anthraquinone.

Anal. : Cale. p. 100 : C, 77,41 ; H, 4,18. — Tr. : C, 77,6 ; H, 4,2.

Spectre (CHCl₃) : max. à 252 (4,32), 264 (4,24), 273 (4,23) (fig. 17).

d) HYDROLYSE ALCALINE DU MONOACYLAL BENZOIQUE DE L'ANTHRAQUINONE XV. — On obtient de l'anthraquinone et de l'acide benzoïque.

a) Anthraquinone : 0,035 g d'acylal est chauffé au reflux pendant 5 minutes dans la potasse méthylique N. On verse sur l'eau, reprend à l'éther. On obtient 0,015 g d'anthraquinone (Rdt : 92 p. 100). F = 285°. Pas de dépression avec un échantillon de référence.

b) Acide benzoïque : en acidifiant la phase aqueuse de l'opération précédente, on ne peut pas isoler l'acide benzoïque avec un rendement quantitatif, étant donnée sa solubilité. Afin de vérifier que l'hydrolyse alcaline de l'acylal libère bien deux molécules d'acide benzoïque, le dosage direct de l'ion C₆H₅CO₂⁻ en présence de l'excès de potasse a été effectué par potentiométrie dans le milieu méthanolique. Dosage par CIH N/2 dans CH₃OH. Erreur : 5 p. 100.

e) Action de deux molécules de peroxyde de benzoyle sur une molécule de *p*-nitrophénylamino-9 anthracène.

Par application du mode opératoire décrit à propos de l'amine non substituée, on obtient par évaporation de la solution benzénique une résine qui cristallise facilement. On obtient un mélange de benzoate de phénylaminoanthranol XIII (R' = NO₂) et de peroxyde de benzoyle.

f) Action de deux molécules de peroxyde de benzoyle sur une molécule de *p*-méthoxyphénylamino-9 anthracène.

Toujours par application du même mode opératoire, le mélange réactionnel étant conservé à l'abri de l'air, on observe une rapide disparition de la fluorescence verte de l'amine, mais il n'a pas été possible d'isoler de composé cristallisé malgré l'usage de chromatographies sur alumine ou gel de silice.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU TRITHIOCARBONATE DE SODIUM CS_3Na_2 HYDRATES FORMÉS EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU. ALLOTROPIE ET THERMOLYSE SOUS VIDE DU SEL ANHYDRE (*)

Par M. MAURIN

INTRODUCTION

Bien que Berzélius (1) ait signalé l'existence de trithiocarbonates d'anion CS_3^- dès 1826, nos connaissances sur ces sels comportent de sérieuses lacunes. C'est notamment le cas du trithiocarbonate de sodium. Les quelques travaux qui lui ont été consacrés intéressent presque exclusivement des solutions aqueuses ou alcooliques (2) (3). Une publication récente (4) porte essentiellement sur l'hydrolyse de ce trithiocarbonate en solution et sur ses réactions avec l'éthanol. Mais on sait fort peu de choses sur l'espèce chimique elle-même. On s'accorde sur son extrême hygroscopicité. Plusieurs formules ont été avancées pour des hydrates, mais sans justification expérimentale satisfaisante. Dans l'ensemble, les propriétés du trithiocarbonate de sodium sont mal connues du fait de difficultés rencontrées pour préparer et pour conserver des échantillons purs.

Le but de notre travail était tout d'abord d'isoler un produit de pureté garantie pour qu'une étude systématique des propriétés de l'espèce chimique devienne possible. A cette fin, nous avons repris la méthode par laquelle Yeoman (5) prépare des cristaux déliquescents jaunes de formule $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En fait, cette méthode fournit un trithiocarbonate de teneur en eau variable. Mais le passage au sel anhydre s'est avéré facile. Ce dernier nous a servi de point de départ.

Nous avons commencé par étudier l'hydratation de ce trithiocarbonate anhydre par la vapeur d'eau. Les quatre premiers chapitres de ce travail y sont consacrés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 1962 devant la Commission d'examen.

Une étude par pesée continue à température ambiante a tout d'abord permis de dégrossir le problème.

Elle est suivie d'une étude par voie isotherme et en vase clos qui a permis d'isoler trois hydrates définis tout en apportant des précisions sur les conditions de leurs transformations mutuelles.

Le chapitre III est consacré à la mesure des tensions de dissociation de ces hydrates dans le but de délimiter leurs domaines d'existence et de fixer les conditions de leur préparation.

Les déterminations radiocristallographiques exposées au chapitre IV ont été menées de pair avec les études des deux chapitres précédents. Elles en recoupent les conclusions tout en les complétant (*).

Nous avons abordé ensuite l'étude de la thermolyse sous vide du trithiocarbonate de sodium anhydre. Il est apparu qu'avant de se décomposer, ce sel subit une transformation allotropique. Cette allotropie, puis la décomposition thermique, font l'objet des deux derniers chapitres.

Généralités.

Dosages.

La gravimétrie du sodium comme sulfate neutre est très précise si l'on évite les pertes par projection lors de la mise en solution de la prise d'analyse et lors de l'addition d'acide sulfurique (solution à 20 p. 100). Le premier extrait sec est repris à l'acide sulfurique concentré, évaporé à nouveau, puis calciné à 800°. L'erreur est inférieure à 5 p. 1 000, sauf avec le trithiocarbonate anhydre où elle atteint 1 p. 100 à cause de l'hygroscopité du produit.

Le soufre total est dosé par la méthode de Zimmerman (6) dont nous rappelons le principe : attaque d'une prise par la vapeur de potassium en tube scellé, hydrolyse chlorhydrique et distillation du gaz sulfhydrique qui est converti en sulfure de cadmium, puis iodométrie. Ce même procédé, mais sans attaque au potassium, nous a servi à doser le soufre « réducteur » (un atome de soufre par CS_3). Cette méthode est plus rapide que celles préconisées habituellement pour doser le soufre et pour distinguer le soufre réducteur dans les substances miné-

(*) Quelques résultats importants de ces quatre chapitres ont fait l'objet d'une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences : P. SILBER et M. MAURIN, *C. R.*, 1958, 247, 602.

Le fichier de données X de l'A. S. T. M., dans sa série de cartes n° 8 publiée aux U. S. A. fin 1959, renferme, sous le n° 8-0034, une liste de raies d'un trithiocarbonate de sodium de composition et d'origine non précisées. A notre avis, il doit s'agir de CS_3Na_2 , 2 H_2O .

rales. Avec nos produits, elle a fourni des résultats comparables. La dispersion des résultats est de l'ordre de 1 p. 100.

Le carbone est déterminé en mesurant le volume de gaz carbonique produit par la combustion d'une prise d'analyse dans un courant d'oxygène (appareil du type Guillemot-Herrmann muni d'un absorbeur de gaz sulfureux).

A l'usage, les propriétés du trithiocarbonate de sodium se sont révélées telles que la détermination de la teneur en eau des échantillons est simple et précise aussi longtemps que la déliquescence a été évitée : il suffit de peser avant et après séjour jusqu'à poids constant dans un dessicateur garni d'anhydride phosphorique.

Par rapport au sodium, les dosages de soufre donnent systématiquement des résultats par défaut, jusqu'à 3 p. 100 pour le soufre total. Cette constatation n'est pas nouvelle. Il semble que ce soit le cas de la plupart des combinaisons de métaux alcalins de teneur en soufre élevée. Les dosages de Ingram et Toms (4), par exemple, accusent des défauts de soufre encore plus élevés que les nôtres.

Comme critère de pureté de nos produits, nous avons choisi leur teneur en sodium et leur teneur en eau parce que les déterminations analytiques correspondantes sont très précises. Ce choix se trouve justifié *a posteriori* par l'ensemble des résultats que nous avons accumulés au cours de notre étude d'hydratation du sel anhydre. Le tableau I du chapitre II est significatif à ce sujet.

Préparations par la méthode de Yeoman.

Partant d'une solution d'alcoolate de sodium (2 g de métal et 100 cm³ d'alcool éthylique absolu), on sature d'hydrogène sulfuré sec à la température ambiante. On ajoute un excès de sulfure de carbone redistillé (30 cm³), puis on chauffe pendant 3 ou 4 heures à 60° C. La solution prend une belle couleur rouge-orangé. Pendant le refroidissement, du trithiocarbonate commence à cristalliser. Mais il faut ajouter de l'éther sec pour précipiter le sel. Avec les proportions de réactifs indiquées, on recueille une dizaine de grammes de substance. Le rendement ne s'améliore pas de façon sensible en refroidissant à 0° au moment de la précipitation. Toutes ces opérations se font sous courant d'hydrogène sec dans un ballon à plusieurs tubulures rodées.

Les cristaux formés sont décantés, lavés à l'éther et séchés sous courant d'hydrogène sec. Leur couleur va du jaune franc à l'orangé. Leur analyse chimique montre qu'il ne peut s'agir que d'un trithiocarbonate CS_3Na_2 qui renferme de l'eau. Mais la teneur en eau est inférieure à celle d'un monohydrate et variable d'une préparation à l'autre. En opérant comme Yeoman, nous avons recueilli des produits

de formule comprise entre CS_3Na_2 , 0,3 H_2O et CS_3Na_2 , 0,7 H_2O . De plus, le sel est plus riche qu'un monohydrate, jusqu'à deux moles d'eau par mole CS_3Na_2 , lors d'une dessiccation délibérément insuffisante de l'un des réactifs mis en œuvre. La méthode se prête donc mal à l'obtention directe d'un produit défini.

Passage au sel anhydre.

Sous vide et en présence d'anhydride phosphorique frais, les cristaux de Yeoman donnent rapidement un solide rose dont la composition répond à la formule CS_3Na_2 (*).

Une série d'essais préliminaires effectués jusque vers 100° a montré que ce sel anhydre ne se décompose pas sous vide, et qu'il est inerte à l'oxygène et au gaz carbonique mais à l'abri de l'humidité seulement.

D'autre part, ce sel n'est pas hydrolysé par la vapeur d'eau au voisinage de la température ambiante.

Avec le trithiocarbonate de sodium anhydre nous disposons donc d'une matière première convenable. En fait, nous verrons que la manipulation de l'hydrate CS_3Na_2 , 2 H_2O est plus aisée que celle du sel anhydre. Ce dernier n'est préparé qu'au dernier moment dans l'appareil même qui sert à son étude.

CHAPITRE PREMIER

Étude de l'hydratation du trithiocarbonate de sodium par pesée continue.

A. — Généralités et techniques expérimentales.

D'après nos essais préliminaires le trithiocarbonate de sodium semble donner au moins un hydrate en présence d'une quantité limitée d'eau apportée par exemple par des réactifs mal séchés. Or, de très nombreux hydrates salins se dissocient suivant le type général : solide 1 \rightleftharpoons solide 2 + gaz, et on sait que pour l'étude de réactions de ce type l'analyse thermogravimétrique constitue une méthode commode et souvent fructueuse. Nous avons donc étudié l'hydratation

(*) Ingram et Toms (4) sont arrivés au même résultat en utilisant une méthode de préparation différente. Leur publication précède notre note aux *Comptes Rendus* de 6 mois.

du trithiocarbonate de sodium, puis sa déshydratation, par pesée continue, mais en adaptant la méthode à notre cas particulier. Le trithiocarbonate est relativement fragile. Son hydrolyse par la vapeur d'eau intervient dès que la température s'élève sensiblement au-dessus de l'ambiante. Nous avons donc opéré à la température ordinaire. L'échantillon est mis sous courant d'azote de débit constant et de teneur en vapeur d'eau fixe au cours d'une même expérience. D'un essai au suivant, la teneur en eau de l'azote est modifiée, ce qui revient à modifier la vitesse d'hydratation ou de déshydratation. On peut enregistrer de la sorte un réseau de courbes de prise ou de perte de poids, en fonction du temps.

Nous utilisons une thermobalance Chevenard à enregistrement graphique, munie d'un tube laboratoire formant cloche et qui permet d'opérer en atmosphère conditionnée. Avant d'arriver dans le tube laboratoire, l'azote d'une bouteille traverse successivement :

- a) un détendeur débitmètre système Gauthier étalonné de 40 à 600 $\text{cm}^3/\text{minute}$;
- b) deux colonnes vigreux garnies d'anhydride phosphorique qui sèchent le gaz industriel dont le taux d'humidité est variable ;
- c) deux barboteurs de 500 cm^3 à verre fritté, garnis d'acide sulfurique et qui servent de source de vapeur d'eau.

Au voisinage du creuset, l'écoulement gazeux doit se faire sans poussées ni tourbillons qui viendraient perturber l'enregistrement des variations de poids. Avec notre montage, cloche d'un diamètre intérieur de 4 cm et creuset de 2 cm de diamètre, les perturbations commencent lorsque les débits dépassent 200 $\text{cm}^3/\text{minute}$. Dans tous nos essais nous avons utilisé un débit fixe de 45 $\text{cm}^3/\text{minute}$.

La teneur en vapeur d'eau de l'azote est maintenue constante pendant toute la durée d'une expérience. A cet effet, les barboteurs sont thermostatés. Les débits gazeux étant faibles, la réserve de solution sulfurique est suffisante pour que sa composition varie peu du début à la fin d'une opération. Une perte d'eau est décelable dans le premier barbiteur mais la composition de la solution sulfurique du second est pratiquement fixée. L'ensemble peut être considéré comme une source de vapeur de tension fixe, avec une solution donnée et à une température déterminée. Notons que du fait du débit gazeux, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'azote est sans doute inférieure aux tensions d'équilibre des différentes sources d'eau prises au repos et en vase clos. Mais comme la connaissance précise de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'azote est sans objet pour notre étude, nous avons trouvé plus simple de repérer les sources de vapeur par leurs tensions d'équilibre.

Dans quelques essais, nous avons remplacé les barboteurs à acide sulfurique par deux colonnes en série garnies d'un hydrate salin de

tension de dissociation connue. Ce 2^e type de source de vapeur donne satisfaction lui aussi, mais il est moins souple d'emploi que le précédent.

Nos produits sont déliquescents. Il faut les mettre en place aussi vite que possible sur la balance Chevenard étalonnée au préalable. L'échantillon est pesé à l'abri de l'air dans un creuset taré et conservé sur anhydride phosphorique jusqu'au moment de son emploi. L'étalonnage se fait avec un second creuset dont on ajuste le poids au milligramme près à celui du creuset garni de l'échantillon.

L'expérience a montré que les courbes les plus intéressantes s'obtiennent lorsque le produit est disposé en couche mince au fond du creuset. Le poids de trithiocarbonate mis en œuvre ne dépasse pas 150 mg, ce qui permet de choisir une sensibilité qui se traduit par un déplacement du trait de l'enregistreur de 246 mm pour une variation de poids de 100 mg.

B. — Résultats expérimentaux.

Nous ne détaillons que ceux des essais qui ont donné des indications nettes sur l'existence d'hydrates du trithiocarbonate de sodium, et ceux qui permettent de porter un jugement sur la méthode dynamique d'hydratation employée.

a) Hydratation. — Au repos, la tension d'équilibre des différentes sources de vapeur d'eau utilisées serait comprise entre 0,5 et 13,2 mm Hg à 20° C.

Les courbes de la figure 1 représentent les prises de poids en fonction de la durée exprimée en heures. Les prises de poids sont exprimées en moles d'eau par mole de sel CS_3Na_2 anhydre.

Courbe A : poids de sel mis en œuvre : 102 mg ; source de vapeur d'eau : solution sulfurique à 30 p. 100.

Tension d'équilibre de la source : 13,2 mm Hg. A la fin de l'opération, arrêtée pour une teneur en eau un peu supérieure à celle de la formule $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, le creuset renferme des gouttes de solution. La courbe elle-même ne présente aucun accident intéressant.

Courbe B : Poids de sel : 118 mg ; source de vapeur : $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; tension d'équilibre de la source : 5,77 mm Hg.

La courbe s'infléchit nettement un peu avant la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. La prise d'eau moyenne pour 100 mg de CS_3Na_2 , qui est de 2,9 mg par heure avant cet accident, tombe à 0,8 mg/heure de suite après. Elle se maintient à cette valeur jusqu'au voisinage de la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ où l'on remarque un point d'infexion peu net.

Courbe C : Poids de sel : 120 mg ; source de vapeur : solution sulfurique à 55 p. 100 ; tension d'équilibre de la source : 4,4 mm Hg.

Cette courbe représente la seconde partie d'une expérience menée comme les autres à partir du sel anhydre. On voit que l'hydratation s'arrête pendant une durée considérable lorsque le solide à la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Au cours de la première partie de l'expérience, qui n'est pas représentée, l'hydratation marque un arrêt net pour la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

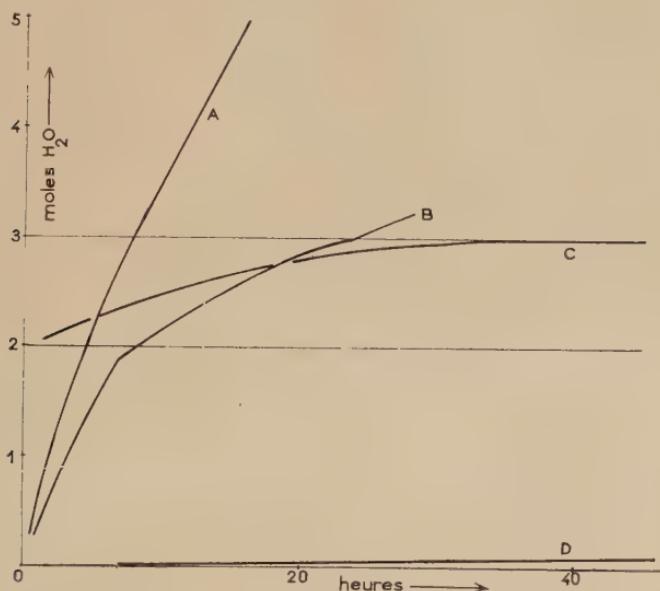


Fig. 1.

Courbe D : Poids de sel : 105 mg ; source de vapeur : solution sulfureuse à 72 p. 100 ; tension d'équilibre de la source : 0,5 mm Hg.

Après 50 heures, la prise en poids est très petite. L'essai a été poursuivi pendant 400 heures. La composition de l'échantillon correspond alors à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Mais l'hydratation n'est pas terminée.

La courbe présente peu d'intérêt, si ce n'est qu'elle révèle qu'une tension de vapeur d'eau très faible suffit pour que le trithiocarbonate de sodium anhydre commence à fixer de l'eau.

b) Déshydratation. — Une prise de sel anhydre est hydratée sur la balance dans les conditions de l'essai d'hydratation B jusqu'à la teneur en eau recherchée. Puis la source de vapeur est mise hors circuit. L'azote est envoyé sur un desséchant avant de balayer le tube laboratoire. Les courbes de pertes de poids s'enregistrent dans un délai raisonnable lorsque l'azote est séché sur anhydride phosphorique. La figure 2 schématisse trois de ces courbes. La composition des échan-

tillons au début de la déshydratation correspond à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4,37 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4,25 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3,37 \text{ H}_2\text{O}$, respectivement. Toujours au début de la déshydratation, l'échantillon le moins riche en eau paraît « sec ». Les deux autres semblaient « humides » par endroits.

Il ne devrait donc pas exister d'hydrate renfermant plus de 4 molécules d'eau.

On voit que les 3 courbes s'arrêtent par un palier de composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Les essais ont été arrêtés avant qu'une nouvelle perte d'eau se manifeste. Les trois courbes présentent un point d'inflexion.

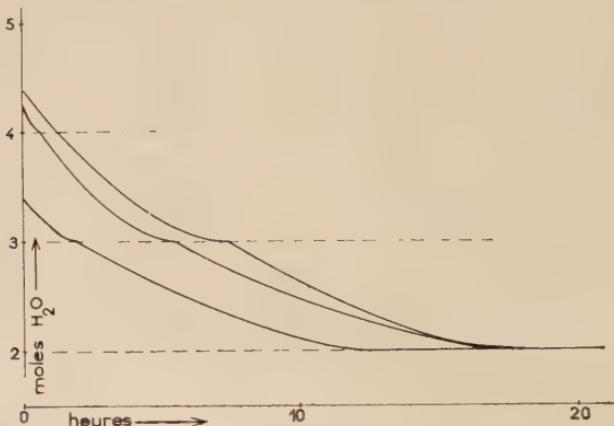


Fig. 2.

flexion d'ordonnée $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Ces deux indications concordent avec celles des courbes d'hydratation. L'une des courbes de déshydratation se singularise par un changement de pente pour la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

C. — Interprétation.

Nos courbes d'hydratation et de déshydratation ressemblent à celles qu'on enregistre en thermogravimétrie où l'on attribue un palier de poids constant au maintien d'une espèce définie, et un point d'inflexion à la formation transitoire d'une phase dont la composition est généralement proche de l'ordonnée de ce point. Nous les interprétons de la même manière.

Ainsi, les courbes des figures 2 et 3 présentent soit un palier, soit un point d'inflexion, pour deux compositions définies : $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. L'existence de ces deux hydrates semble donc certaine.

Une seule courbe révèle un ralentissement temporaire pour la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. Bien que ce dernier accident corresponde à un essai isolé sur un échantillon qui renfermait peut-être un peu de

solution au départ, nous le considérons néanmoins comme un indice à retenir, car l'allure générale des courbes change beaucoup avec les conditions expérimentales. A ce point de vue, deux facteurs exercent une influence considérable :

- a) la tension de vapeur de la source d'eau,
- b) la masse de sel mise en jeu.

a) Lorsque la vitesse d'hydratation s'accroît, un palier d'abord bien marqué se raccourcit puis disparaît de la courbe. Un point d'inflexion plus ou moins net peut prendre la place du palier. Les courbes A à D de la figure mettent en relief cette évolution. D'après la courbe A, il pourrait sembler qu'on passe sans intermédiaire du trithiocarbonate anhydre à la solution aqueuse. En généralisant, on peut donc craindre qu'une phase solide définie passe inaperçue.

b) Lorsqu'on augmente la quantité de solide mise en œuvre, les accidents caractéristiques des deux hydrates envisagés s'estompent. Il en résulte que certaines courbes ne fournissent plus que des renseignements d'un intérêt douteux.

En conclusion, la méthode s'avère délicate d'emploi. Elle est susceptible de révéler l'existence d'hydrates dans des conditions expérimentales favorables puisque certaines de nos courbes présentent des paliers qui correspondent à des hydrates du trithiocarbonate de sodium que nous avons isolés ultérieurement par d'autres méthodes. Mais on peut craindre qu'elle n'indique pas tous les hydrates qu'un sel est capable de donner en présence de vapeur d'eau. Telle que nous l'avons utilisée, la méthode a surtout servi à dégrossir le problème posé en montrant que notre sel de sodium commence à fixer de l'eau sous une tension de vapeur très petite et qu'il donne au moins deux hydrates.

CHAPITRE II

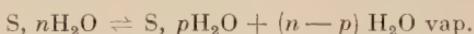
Étude par voie isotherme et en vase clos des équilibres d'hydratation du trithiocarbonate de sodium

1^o Principe de la méthode.

Lorsqu'un sel donne une série d'hydrates comme cela semble être le cas du trithiocarbonate de sodium, l'une des meilleures méthodes pour reconnaître les espèces définies tout en précisant les conditions de leurs transformations mutuelles, consiste à opérer en vase clos, par voie isotherme, en modifiant la tension de vapeur qui les surmonte. Rappel-

lons-en le principe en écartant l'éventualité de la formation de solutions solides et en supposant que les phases solides qui interviennent sont bien cristallisées.

Chaque hydrate défini d'un sel S se dissocie suivant un équilibre mono-variant qui peut s'écrire :



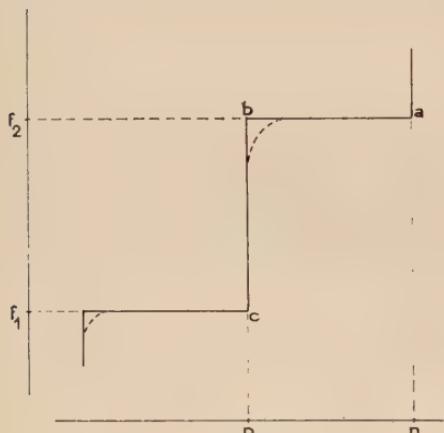
A une température donnée, les deux solides ne peuvent donc subsister à l'équilibre que sous une seule pression partielle de vapeur d'eau qui est la tension de dissociation de l'hydrate le plus riche en eau. Prenons la représentation graphique usuelle pour schématiser une déshydratation isotherme (fig. 3, en abscisse : composition exprimée en moles

d'eau par mole de sel ; en ordonnée : tensions). En soutirant par pompage la vapeur émise en vase clos, l'hydrate riche S, nH_2O se transforme progressivement en hydrate pauvre S, pH_2O . Si l'on reste constamment au voisinage immédiat de l'équilibre pendant cette opération, la composition globale de la fraction condensée du système est représentée par le segment horizontal $a-b$ (tension fixe f_2). Dès que l'hydrate riche a disparu, la variance du système augmente d'une unité. La tension

s'abaisse brutalement par pompage jusqu'à une nouvelle valeur fixe f_1 , où se manifeste un nouvel équilibre entre l'hydrate S, pH_2O et un autre hydrate de degré d'hydratation plus petit ou bien le sel anhydre. L'intervalle de tension f_1f_2 représente le domaine d'existence à l'état pur de l'hydrate S, pH_2O (segment vertical $b-c$).

Dans les conditions idéales que nous venons d'envisager, segments verticaux et horizontaux se coupent à angle droit, alors que les courbes expérimentales présentent généralement un arrondi qu'on attribue à une certaine solubilité du gaz dans les différents solides. Cette solubilité dépend de la pression. Il en résulte une déviation de la verticale plus ou moins nette suivant le cas, mais d'amplitude suffisamment limitée pour qu'on puisse la négliger (tirets de la fig. 4). En général, la partie rectiligne des segments horizontaux et verticaux permet de définir sans ambiguïté les tensions de dissociation et les domaines d'existence des espèces définies qui peuvent se former à la température de l'étude.

Fig. 3.



2^e Technique expérimentale.

Une série préliminaire de mesures a montré que les tensions de dissociation de nos sels sont petites et qu'on pouvait s'attendre à des différences de tensions faibles entre hydrates voisins. D'autre part, le seul produit défini dont nous disposions au début de cette étude était le sel anhydre CS_3Na_2 préparé selon les indications de la page 1224. Nous avons donc mis au point une méthode expérimentale qui permet d'une part de procéder indistinctement à l'hydratation ou la déshydratation isotherme des échantillons avec une grande souplesse, d'autre part de mesurer les tensions d'équilibre avec une précision satisfaisante.

On observe par pesée les variations de teneur en eau d'un échantillon lorsqu'il est mis en présence d'une solution sulfurique de concentration convenable, sous vide et à température constante. A l'équilibre, le poids de l'échantillon se maintient fixe. La tension de vapeur de la solution sulfurique est égale alors à la tension de dissociation cherchée. L'hydratation ou la déshydratation des échantillons est provoquée respectivement par dilution ou par concentration de la solution sulfurique.

Mode opératoire. — Un tube rodé renferme 30 à 40 cm³ de solution aqueuse sulfurique au-dessus de laquelle est disposé un pèse-filtre taré qui renferme de 100 à 400 mg de sel. On fait une première fois le vide pour dégazer la solution sulfurique qui est agitée à l'aide d'une barrette magnétique. Après quoi, on parfait le vide et on place le tube en thermostat.

Nous admettons que l'équilibre de tension est atteint si deux pesées de l'échantillon espacées de 24 heures, concordent à 4/10 mg près, ce qui entraîne une erreur maximale de 2/100 de mole d'eau dans la détermination du degré de l'hydratation. On détermine alors les tensions de vapeur d'eau de la solution sulfurique par la méthode indirecte décrite plus bas.

Après chaque pesée qui est nécessairement précédée d'une entrée d'air dans le tube laboratoire, la solution sulfurique est agitée et dégazée.

Toutes ces opérations se renouvellent après chaque modification de la concentration de la solution sulfurique.

Détermination des tensions de vapeur des solutions sulfuriques.

— Nous mesurons la densité des solutions avec des pipettes de Corne-Cottet. Ces pipettes, d'un volume utile de l'ordre de 2 cm³, sont étalonnées au préalable à 20° C avec de l'eau distillée. Elles donnent la densité avec une erreur $\Delta d < 10^{-3}$.

Connaissant la densité d'une solution sulfurique, sa tension de vapeur s'obtient par interpolation graphique sur des courbes tracées d'après les données des tables de Greenvalt (7) qui lient la densité à la concentration et la concentration à la tension de vapeur.

La figure 4 reproduit l'allure des deux courbes dans le domaine de concentration utilisée : densité-concentration en trait plein, concentra-

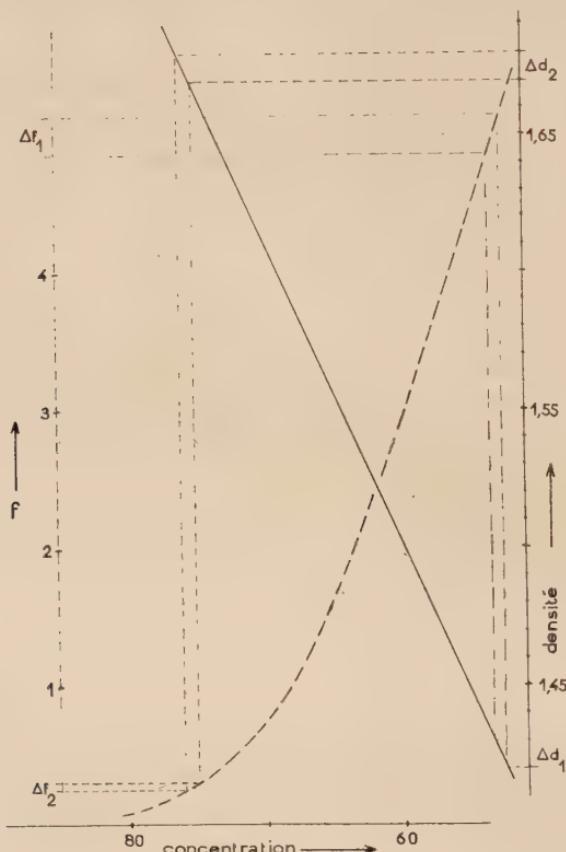


Fig. 4.

tion-tension en tirets. La première est très proche d'une droite. La seconde présente une courbure accusée pour les solutions qui titrent de 65 à 85 p. 100 d'acide. Il s'ensuit que l'erreur absolue sur la tension de vapeur varie avec la concentration des solutions sulfuriques. Elle est plus grande pour les solutions diluées à forte tension de vapeur.

Prenons deux exemples qui utilisent tous deux le même écart de densité : $\Delta d_1 = \Delta d_2 = 10^{-2}$, écart choisi arbitrairement grand pour être convenablement représenté sur la figure. On voit que :

1^o dans la partie rectiligne des deux courbes, Δd_1 entraîne l'erreur $\Delta f_1 \approx 3/10$ mm Hg ;

2^o dans la partie concave de la courbe des pressions, Δd_2 entraîne une erreur Δf_2 voisine de $1/10$ mm Hg.

En fait, l'erreur absolue est 10 fois plus petite puisque les densités sont connus à mieux que 10^{-3} près.

Il faut tenir compte aussi de l'erreur due aux fluctuations de température du thermostat : $\Delta t < \frac{2}{10}$ de degré. Nous allons l'estimer dans les deux régions de concentration correspondant approximativement à d_1 et d_2 de la figure 4. Greenvalt donne la formule :

$$\log f \text{ mm} = A - \frac{B}{T}$$

on en tire :

$$df = f B \frac{dT}{T^2}.$$

Pour les deux régions choisies, nous avons :

	Concentration de SO_4H_2	f	B	$\frac{dT}{T^2}$	Δf
$(d_1) :$	75 p. 100	$2,84 \cdot 10^{-1}$	$2,810$	$2,4 \times 10^{-6}$	$19,3 \times 10^{-4}$
$(d_2) :$	50 p. 100	6,2	2,357	$2,4 \times 10^{-6}$	35×10^{-8}

Au total, Δf ne dépasse sûrement pas $\frac{1}{20}$ mm Hg dans le plus mauvais des cas, c'est-à-dire avec les tensions les plus élevées que nous avons enregistrées au cours de cette étude.

A. — Résultats expérimentaux.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau I. La première colonne indique la durée au bout de laquelle une tension fixe s'était établie dans l'enceinte après une modification de la concentration de la solution sulfurique ; la flèche descendante ou montante indique que cette modification résulte d'une addition d'eau ou d'acide sulfurique concentré respectivement. La composition globale des solides est exprimée en moles H_2O par mole CS_3Na_2 . Les tensions f sont exprimées en millimètre Hg.

La figure 5 représente l'ensemble de nos résultats (tension f en fonction du degré hydratation n), à l'exception de ceux qui concernent les degrés d'hydratation compris entre CS_3Na_2 et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et qui nécessitent une discussion particulière.

B. — Discussion des résultats.

Trois domaines d'existence d'espèces chimiques définies apparaissent nettement sur le graphique de la figure 5. Pour chacun d'eux, une dilution ou une concentration de la solution sulfurique a occasionné un changement de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte

TABLEAU I

Poids de solide mis en œuvre	Durée jours	Composition	Densité de la solution sulfurique	f	Observations
<i>Série I : 201 mg</i>					
		o H ₂ O			
	↓ 14	o, 047	1,778	0,026	
	↓ 2	o, 14	1,667	0,3	
	↓ 2	1,15	1,636	0,51	
	↓ 24	1,6	1,607	0,78	
	↓ 3	1,72	1,599	0,80	
	↓ 6	1,92	1,593	0,85	
	↓ 2	1,96	1,541	0,92	
	↓ 2	1,98	1,506	1,82	
	↓ 3	2,02	1,460	2,01	Composition fixe.
	↓ 2	2,56	1,449	3,96	
	↓ 4	2,92	1,449	4,3	Tension fixe.
	↓ 4	2,96	1,449	4,3	
	↓ 3	3,02	1,446	4,43	Composition fixe.
	↓ 4	3,02	1,438	4,64	
	↓ 3	3,86	1,428	4,92	
	↓ 4	3,96	1,422	5,1	Composition fixe.
	↓ 2	3,98	1,419	5,2	
	↓ 3	4,32			Gouttelettes de solution saturante.
<i>Série II : 160 mg</i>					
		2 H ₂ O			
	↓ 7	2			Composition fixe après additions successives de 1 cm ³ d'eau.
	↓ 7	2			
	↓ 11	2			
	↓ 2	2,56	1,449	4,3	Tension fixe.
	↓ 4	2,96	1,449	4,3	
	↓ 6	2,98			Composition fixe après additions successives de 1 cm ³ d'eau.
	↓ 3	3,03			
	↓ 4	3,04			
	↓ 3	3,88	1,428	4,9	
	↓ 2	3,98	1,422	5,1	
<i>Série III : 333 mg</i>					
		o H ₂ O			
	↑ 1	3,99	1,424	5,05	
	↑ 3	3,93	1,450	4,3	Composition fixe.
	↑ 3	3,02	1,446	4,4	
	↓ 6	3,02	1,437	4,65	
	↓ 1	3,2	1,429	4,9	
	↓ 3	3,96	1,429	4,9	

TABLEAU I (*suite*).

Poids de solide mis en œuvre	Durée jours	Composition	Densité de la solution sulfurique	<i>t</i>	Observations
<i>Série IV : 208 mg</i>	↓ 5	o H ₂ O	1,665	0,3	Composition fixe après additions successives de 1 cm ³ d'eau.
	↓ 3	o	1,656	0,36	
	↓ 4	o,05	1,644	0,44	
	↓ 9	o,2	1,636	0,5	
	↓ 6	0,99	1,624	0,6	
	↓ 6	1,20	1,613	0,7	
	↓ 6	1,95	1,586	1,02	
<i>Série V : 111 mg</i>	↑ 8	1,47	1,659	0,42	
	18	1,38			
	18	1,29	1,672	0,28	
	↑ 4	1,03	1,683	0,22	

sans modifier la composition du solide. Nous avons donc isolé les 3 hydrates suivants :

$\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ qui est jaune

$\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

$\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tous deux de couleur orange.

Ces couleurs sont caractéristiques.

A 20° C, le passage réversible du tétrahydrate au trihydrate se produit sous une tension de 4,9 mm celui du trihydrate au biphosphate sous une tension de 4,3 mm. Ces deux valeurs se retrouvent avec une concordance remarquable par hydratation et par déshydratation. Nous concluons donc à l'existence des deux équilibres monovariants suivants :

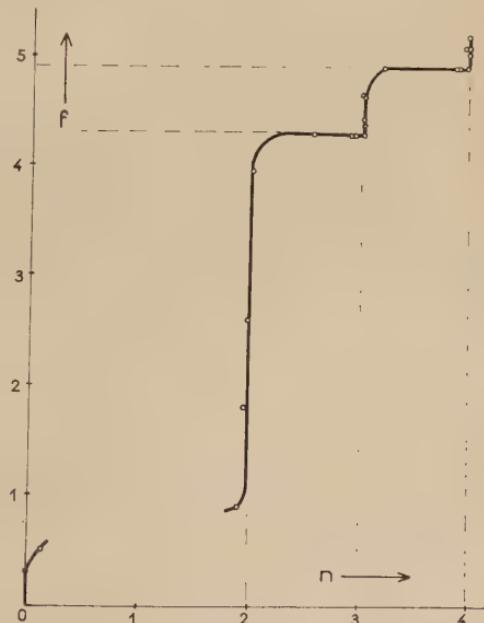
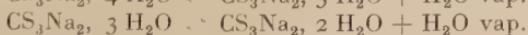
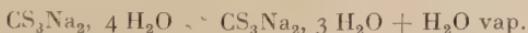


Fig. 5.

Le domaine du tétrahydrate est très petit. Sous des tensions supérieures à 5,2 mm Hg, cet hydrate fixe de l'eau et entre en déliquescence. Nous n'avons donc pas poussé nos mesures au-delà.

Par déshydratation, les sels à 4 et 3 molécules d'eau peuvent se maintenir quelque temps sous des tensions inférieures à celles de leur dissociation. Mais il ne s'agit là que d'un retard momentané de la transformation après lequel le système évolue spontanément pour se remettre dans les conditions d'équilibre.

Mis à part les retards temporaires dont il vient d'être question, tous les équilibres qui mettent en jeu des échantillons de degré d'hydratation égal ou supérieur à deux sont mobiles. Ils se caractérisent par des tensions que l'expérience reproduit systématiquement par hydratation et par déshydratation. Il n'en est plus de même entre le sel anhydre et l'hydrate $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. L'intervalle de composition correspondant est représenté à grande échelle par la figure 6. Les résultats de 3 séries distinctes de mesures y sont reportés.

Courbe A : début de la série I du tableau I, hydratation de $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Courbe B : série IV du tableau I : hydratation de $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Courbe C : série V du tableau I : déshydratation de $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

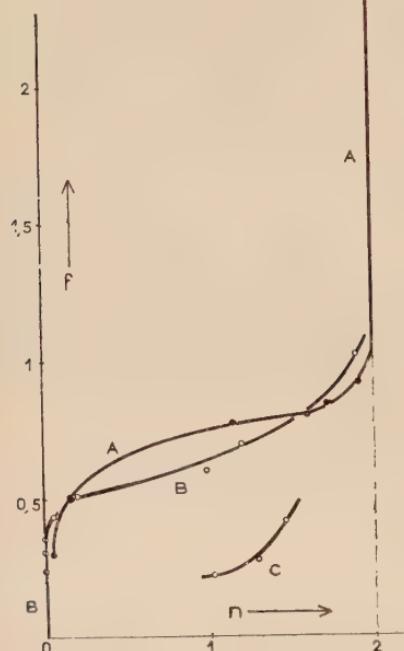


Fig. 6.

On remarque que le sel anhydre commence à fixer de l'eau à partir d'une tension de vapeur de l'ordre de 0,3 mm Hg. Ses deux courbes d'hydratation A et B sont distinctes. Mais toutes deux semblent indiquer une prise d'eau progressive qui mène au bishydrate, avec toutefois un ralentissement dans la région qui comprend la composition $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$.

Le terme de la dissociation du bishydrate est le sel anhydre. Les courbes de déshydratation du bishydrate ont la même allure générale que les courbes d'hydratation du sel anhydre. Mais dans l'ensemble, les résultats expérimentaux sont plus dispersés, et les tensions qui correspondent à un degré d'hydratation donné sont plus faibles que par hydratation.

Ces constatations appellent les remarques suivantes :

1^o Lorsqu'on soumet le système à une légère variation de tension, quel qu'en soit le sens, le changement de composition globale de l'ensemble solide est le plus ample dans la région qui entoure la composition CS_3Na_2 , 1 H_2O . C'est l'inverse qui devrait se produire si un monohydrate se formait : le changement de composition devrait être le plus petit dans la région du monohydrate, et cela dans les conditions les plus défavorables où le domaine d'existence de cet hydrate serait très petit et où son réseau cristallin ne s'organiserait qu'avec difficulté. Car, une phase cristalline définie se manifesterait par sa composition fixe entre deux tensions limitées. Rappelons que la souplesse de notre méthode expérimentale a permis de définir sans ambiguïté le domaine du tétrahydrate qui ne s'étend pourtant que sur 0,3 mm.

Il faut donc admettre qu'à 20° C le trithiocarbonate de sodium ne donne pas d'hydrate défini de formule CS_3Na_2 , 1 H_2O .

2^o La forme générale des courbes de la figure 6 laisse envisager l'intervention de solutions solides. Ces dernières se rendent souvent responsables de retards dans l'établissement des équilibres, retards qui se traduisent par des mesures de tension non reproductibles dans des conditions expérimentales apparemment identiques, par des tensions plus faibles par déshydratation que par hydratation, par l'absence de paliers de tension fixe.

Notons toutefois qu'en présence de solutions solides, les équilibres de tension s'établissent en général très lentement, ce qui ne semble pas le cas ici. Nous n'avons pas constaté de différence notable à ce point de vue entre les ensembles dont le degré d'hydratation va de 2 à 4 molécules d'eau d'une part et pour lesquels la formation de solutions solides est exclue, et ceux de composition comprise entre CS_3Na_2 et CS_3Na_2 , 2 H_2O d'autre part. Il est vrai qu'avec ces derniers, l'équilibre pourrait s'établir en deux temps : réaction tout d'abord rapide, suivie d'une évolution lente au cours de laquelle les variations de tension ne seraient pas décelables au bout de quelques jours.

Quoi qu'il en soit, une simple étude par hydratation isotherme ne suffit pas pour se prononcer.

Retenons pour l'instant que le trithiocarbonate CS_3Na_2 peut fixer de l'humidité dès que la pression de vapeur d'eau qui le surmonte dépasse 0,3 mm Hg. Une tension de 1 mm Hg est nécessaire pour qu'il se transforme à coup sûr en bihydrate. Entre ces deux tensions se produit l'hydratation selon un processus à élucider. L'examen des solides aux rayons X nous fournira des renseignements dans ce sens.

Rappelons en forme de conclusion les résultats indiscutables obtenus au cours de cette étude : existence de 3 hydrates définis de formule CS_3Na_2 , 4 H_2O — CS_3Na_2 , 3 H_2O et CS_3Na_2 , 2 H_2O , avec équi-

libre invariant à température donnée et en vase clos entre deux hydrates voisins. Ces résultats subiront eux aussi un contrôle par analyse radio-cristallographique.

CHAPITRE III

Mesure des tensions de dissociation des hydrates du trithiocarbonate de sodium.

A. — Généralités.

1^o Technique. — Le dispositif expérimental, schématisé par la figure 7 comprend :

- un ballon de 100 cm³ muni de son bouchon rodé,
- un tube manométrique de 10 mm de diamètre intérieur,
- une pompe à palettes Baudouin à 2 étages précédée d'un piège à anhydride phosphorique,
- une source de vapeur d'eau.

L'assemblage se fait par joints rodés. Des robinets permettent d'en isoler les différentes parties.

Pendant les mesures, le ballon est immergé jusqu'à la base de son rodage dans un thermostat à eau ou à glycol réglé au 1/10 de degré.

Le liquide manométrique est du mercure redistillé. Le remplissage du manomètre se fait après dégazage du verre à chaud et sous vide avec du mercure dégazé sous vide lui aussi et encore chaud, le tout en une opération.

Les différences de pression se lisent avec un cathétomètre au 1/20 de millimètre. Ce montage simple a été éprouvé en mesurant des tensions de dissociation connues d'hydrates

définis. Nous estimons pouvoir compter sur une précision de l'ordre du 1/10 de millimètre.

A titre d'exemple ; nous donnons ci-dessous les résultats obtenus avec l'iodure NaI , 2 H_2O , hydrate qui nous servira par la suite :

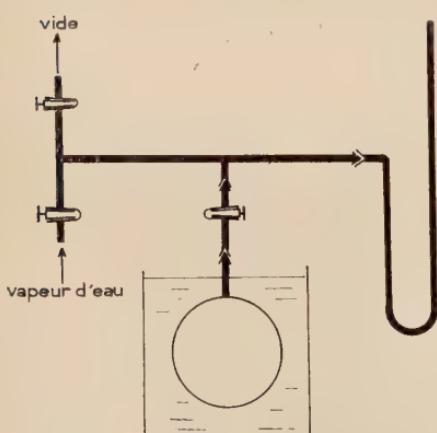


Fig. 7.

$t^\circ \text{ C}$	25	30	35	40
$f \text{ mm Hg}$	2,7	3,7	5,3	7,7

Nos valeurs confirment celles données par D'Aus et Lax (Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag, 1949, p. 882).

2^o Préparation des échantillons. — Elle se fait à température ambiante. Le ballon muni de son bouchon rodé est séché et vidé à la pompe avant d'être taré. Puis, il est garni de trithiocarbonate (1 à 2 g), refermé sans addition de graisse et maintenu sous vide jusqu'à poids constant. On connaît ainsi le poids de sel anhydre mis en œuvre.

Le ballon est mis en communication avec une source de vapeur d'eau de tension convenable. Pour choisir cette tension on utilise les résultats des études d'hydratation dynamique et isotherme. La prise d'eau est contrôlée par pesée. Cette dernière englobe l'eau fixée par le solide et la vapeur d'eau libre dans le ballon. Aux pressions qui interviennent, de l'ordre de 5 mm Hg au maximum, le poids de vapeur libre est négligeable. La pesée nous donne donc la composition de la fraction condensée du système que nous exprimons en moles d'eau par mole de trithiocarbonate anhydre.

3^o Réalisation d'une série de mesures. — Le ballon est mis en place dans le thermostat et raccordé au manomètre préalablement séché. Pour chaque mesure, nous avons admis que l'équilibre était établi si deux visées au cathétomètre espacées de 24 heures indiquaient la même pression, aux erreurs de lecture près. Signalons qu'avant chaque lecture, il s'est avéré indispensable de soumettre le manomètre à de légères vibrations pour former les ménisques du mercure.

Les mesures se suivent par températures alternativement croissantes et décroissantes. Après un premier cycle de mesures, l'appareil est vidé par pompage. Les résultats sont retenus si les mesures d'un cycle ultérieur confirment celles du premier.

A la fin d'une série de mesures, le ballon est vidé à la pompe jusqu'à poids constant. On vérifie de la sorte que le trithiocarbonate n'a pas subi de décomposition. Le poids initial de sel anhydre se retrouve finalement à mieux que 1 p. 1 000 aussi longtemps que la température de 40° C n'est pas dépassée. Au-dessus, on décèle dans le ballon du gaz sulfhydrique qui doit provenir d'une réaction d'hydrolyse du trithiocarbonate.

B. — Résultats et discussions.

Des propriétés particulières nous amènent à discuter séparément les résultats obtenus dans 3 intervalles de composition.

1^o Intervalle de composition de CS_3Na_2 à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — Dans cet intervalle, l'étude isotherme a révélé des singularités. Nous retrouvons ici des complications comparables : les tensions mesurées sont sujettes à des écarts dans des conditions expérimentales apparemment identiques.

Pour nous assurer que les écarts sont bien le fait du système et qu'ils ne proviennent pas d'accidents opératoires, nous avons répété plusieurs

TABLEAU II

Composition initiale de l'échantillon $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

t°	20°	25°	30°	35°	40°
Valeur la plus forte.	1,1	1,4	1,8	3,3	4,0
Tensions en mm Hg	Valeur la plus faible.	0,5	1,1	1,7	2,3
Écart	0,6	0,3	0,1	1,0	0,7

TABLEAU III

Composition initiale de l'échantillon $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

t°	20°	25°	30°	35°	40°
Valeur la plus forte.	0,9	1,4	2,0	3,0	4,0
Tensions en mm Hg	Valeur la plus faible.	0,7	1,1	1,6	2,9
Écart	0,2	0,3	0,4	0,1	0

TABLEAU IV

Composition initiale de l'échantillon CS_3Na_2 , 0,9 H_2O .

	t°	20°	25°	30°	35°	40°
Tensions en mm Hg	Valeur la plus forte.	0,8	1,7	2,4	3,2	4,2
	Valeur la plus faible.	0,5	1,0	2,1	2,8	3,9
	Écart	0,3	0,7	0,3	0,4	0,3

fois des cycles de mesures avec différents échantillons. L'appareil est vidé fréquemment entre deux visées pour pallier à une rentrée d'air momentanée qui se serait produite en cours de manipulation. Cette cause d'erreur est plus à craindre qu'une véritable fuite de vide qui se décèle facilement au bout de quelques heures, même si elle est minime.

Malgré les précautions prises, les écarts entre les valeurs mesurées à une même température au cours de cycles successifs sur un même échantillon se confirment. Ces écarts varient de façon irrégulière. Au bout de quelques cycles, on peut relever, pour chaque température, un écart maximum comme le montre le tableau II.

Le tableau III correspond à une série de mesures sur un échantillon de même composition initiale que celui du tableau II mais de préparation distincte. D'un tableau à l'autre, les fluctuations apparaissent désordonnées.

Les mêmes remarques s'appliquent aussi aux résultats du tableau IV qui correspondent à un échantillon de composition initiale différente de celle des deux échantillons précédents.

Finalement, il s'avère impossible de définir une véritable courbe de dissociation du biphosphate. Toutefois si l'on porte tous les résultats expérimentaux dans le diagramme des pressions et des températures de la figure 8, il apparaît une limite supérieure de tensions, assez régulière, au-dessus de laquelle l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est stable. On peut tracer de même une limite inférieure de tensions, moins régulière que la précédente, au-dessous de laquelle le trithiocarbonate anhydre est stable en présence de vapeur d'eau. Entre ces deux limites on ne peut garantir la pureté ni du sel anhydre, ni du biphosphate. En somme on retrouve jusqu'à 40° C les particularités révélées par l'étude isotherme à 20° C dans le même intervalle de composition.

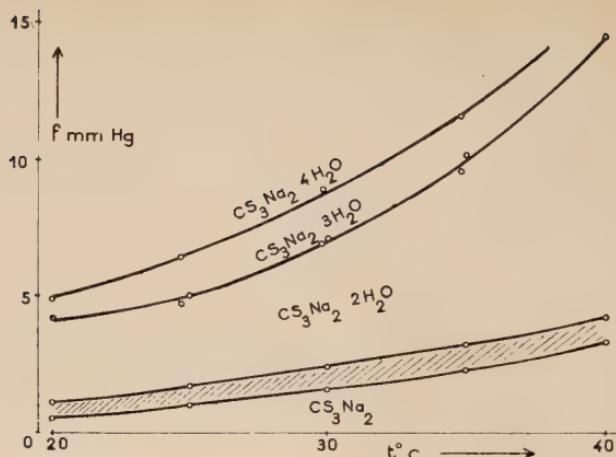


Fig. 8.

2^o Intervalle de composition de $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

— Des séries de mesures ont été effectuées avec deux échantillons de composition distincte. Les résultats se reproduisent convenablement au cours d'une même série et concordent d'une manière satisfaisante avec les deux échantillons ainsi que le montre la courbe de la figure 8.

Composition initiale : $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$:

$t^{\circ}\text{C}$	25	30	35	40
$f \text{ mm Hg}$	5,0	7,1	10,1	14,4

Composition initiale : $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$:

$t^{\circ}\text{C}$	24,7	29,8	34,8
$f \text{ mm Hg}$	4,7	6,9	9,5

Ces résultats confirment l'équilibre monovariant décelé par l'étude isotherme.

3^o Intervalle de composition de $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à $\text{Cs}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

— Nous avons éprouvé de sérieuses difficultés pour préparer des échantillons de degré d'hydratation moyen compris entre 3 et 4 et pour lesquels les mesures de tension de dissociation donnaient des résultats concordants.

Rappelons tout d'abord que le domaine d'existence du tétrahydrate est très petit à 20° C — de 4,9 à 5,2 mm Hg — de sorte qu'il devient délicat de mettre en œuvre une source de vapeur d'eau qui mène au-delà du trihydrate sans provoquer la déliquescence. C'est ainsi que dans la plupart des préparations, des gouttelettes de solution saturante se formaient par endroits à la surface des échantillons dès que la teneur moyenne en eau approchait de 4 moles par mole CS_3Na_2 . Lorsqu'on soutire de l'eau par pompage à un tel ensemble, il apparaît à la surface du solide des cristaux qui possèdent la couleur jaune caractéristique du bihydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ alors que des gouttelettes de solution subsistent par ailleurs et bien que le degré d'hydratation moyen reste compris entre 3 et 4. En principe, cet ensemble devrait évoluer spontanément en vase clos pour développer au bout d'un temps suffisant une pression de vapeur d'eau qui serait la tension de dissociation du tétrahydrate à la température considérée. En fait, cristaux jaunes et gouttes de solution se maintiennent longtemps. De plus, on ne constate pas de variation de tension appréciable après plusieurs jours en thermostat. Il va de soi que toute tension mesurée dans ces conditions ne peut correspondre à un équilibre défini : tension de vapeur de la solution saturée, tension de dissociation du tétrahydrate et tension de dissociation du trihydrate contribuent à l'établissement d'une pression de vapeur d'eau dont la variation en fonction du temps se trouve être assez faible pour qu'elle puisse prendre l'apparence d'une tension fixe à température donnée.

Dans ce qui précède, gouttes de solution et cristaux jaunes se forment en quantité suffisante au moment de la préparation des échantillons pour que leur conservation ultérieure se constate *de visu*. Il faut envisager aussi l'éventualité de la présence de ces centres de perturbation dans un échantillon d'aspect homogène. Là encore, et pour les mêmes raisons, les tensions mesurées ne sont pas celles de la dissociation du tétrahydrate. On s'explique ainsi que nos mesures aient donné des résultats peu concordants dans l'ensemble.

Nous retenons les résultats d'une seule série, obtenus avec un échantillon de composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3,2 \text{H}_2\text{O}$, relativement éloignée de celle du tétrahydrate :

$t^\circ \text{ C}$	20	24,7	29,8	34,8
$t \text{ mm Hg}$	4,9	6,4	8,9	11,5

Ce choix s'appuie sur les arguments suivants :

a) la préparation de l'échantillon a été réussie sans que des gouttes de solution ou des cristaux de bihydrate fassent leur apparition ;

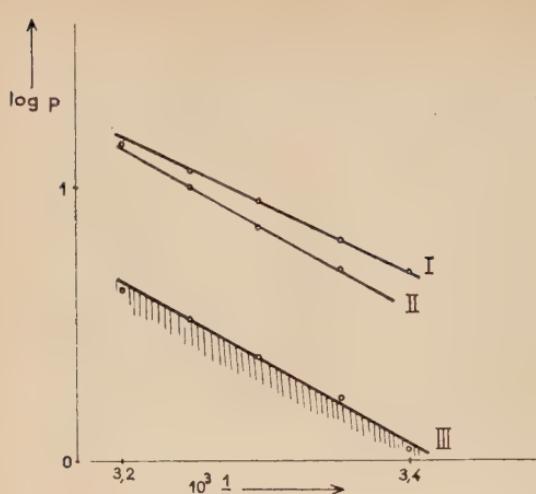
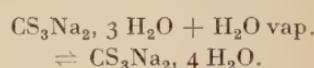


Fig. 9.

b) la tension mesurée à 20° C recoupe celle de l'étude isotherme;

c) les points expérimentaux s'alignent convenablement selon une droite en représentation semi-logarithmique (fig. 9, courbe I).

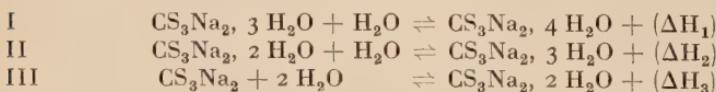
Rappelons que l'allure de l'isotherme du chapitre II ne laisse pas de doute sur l'existence de l'équilibre monovariant :



Une confirmation supplémentaire sera apportée par les rayons X.

C. — Enthalpies molaires de formation des différents hydrates.

Considérons les 3 équilibres suivants :



La figure 9 donne pour chacun d'eux, en représentation semi-logarithmique, la variation de la tension (log p en mm Hg) en fonction de l'inverse de la température absolue $\left(\frac{1}{T} \times 10^3\right)$.

Dans le domaine de température étudié, de 293° K à 313° K, les points expérimentaux relatifs aux équilibres I et II s'alignent bien selon une droite. On peut donc admettre que les enthalpies de réaction sont sensiblement constantes, ce qui autorise leur calcul par l'isochore de Van't Hoff :

$$(\Delta H)_{293}^{313} = n \frac{4,576 T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}.$$

Il vient :

$$(\Delta H_2)_{293}^{313} = -12600 \text{ cal.mole}^{-1}$$

$$(\Delta H_1)_{293}^{313} = -10600 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

Les valeurs de tension choisies pour représenter l'équilibre III sont celles de la limite supérieure définie page 1241. On voit qu'en représentation semi-logarithmique, cette limite est proche d'une droite. La relation III ne s'applique qu'à ces conditions limites, avec :

$$(\Delta H_3)_{293}^{313} = -24\,000 \text{ cal.mole}^{-1}$$

comme ordre de grandeur de l'enthalpie molaire de formation du biphosphate.

D. — Méthodes de préparation des hydrates du trithiocarbonate de sodium.

Elles découlent des mesures de tension de dissociation dont elles constituent le prolongement pratique immédiat. Nous allons résumer les résultats les plus intéressants à ce titre tout en précisant quelques détails expérimentaux.

1° Hydrate CS_3Na_2 , 2 H_2O . — La figure 10 rappelle que le domaine de CS_3Na_2 , 2 H_2O est compris entre la courbe de dissociation de CS_3Na_2 , 3 H_2O (AB) et une courbe limite (CD) au-dessous de laquelle le biphosphate CS_3Na_2 , 2 H_2O est susceptible de perdre de l'eau. La courbe MN de cette même figure représente la dissociation monovariante de l'iode INa, 2 H_2O (nos mesures de la page 1239).

De l'ambiance à 40°C , cette courbe MN se situe entièrement dans le domaine d'existence à l'état pur du biphosphate CS_3Na_2 , 2 H_2O . Il en résulte une méthode commode de préparation et de conservation de ce dernier. Il suffit de placer les cristaux préparés d'après la méthode de Yeoman dans un hygrostat en présence d'un mélange d'iode de sodium anhydre et hydraté. Pour peu que la réserve des deux formes d'iode soit suffisante, il devient même inutile de procéder à une

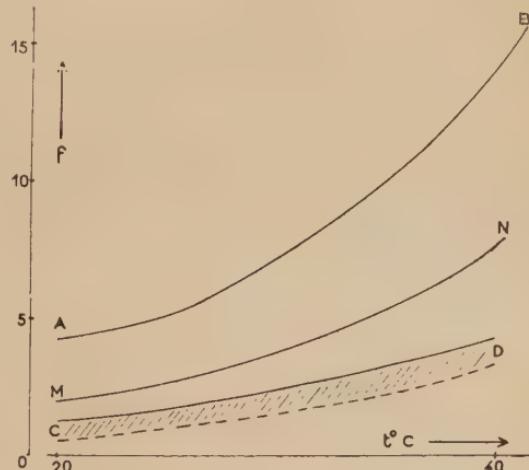


Fig. 10.

dessiccation minutieuse des réactifs utilisés pour préparer le trithiocarbonate. Le système à l'iodure de sodium assure alors le maintien d'une tension de vapeur sous laquelle la seule phase stable du système $\text{CS}_3\text{Na}_2 - \text{H}_2\text{O}$ vap. est l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. On opère en dessicteur sous vide avec un solide étalé en couche mince. De la sorte, le bihydrate est formé au bout de 24 heures au maximum, et il se conserve indéfiniment à la température ambiante.

Remarques. — 1^o L'iodure de sodium donne facilement des hydrates plus riches, que $\text{INa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, et il peut passer en déliquescence à l'air ambiant. Après sa mise en place dans le dessicteur qui sert d'hygrostat, et avant l'introduction du trithiocarbonate, il convient de s'assurer que le mélange est constitué uniquement d'iodure anhydre et d'hydrate $\text{INa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2^o Des essais préliminaires avaient montré que le trithiocarbonate anhydre rose se conserve en présence d'anhydride phosphorique. Les mesures de tension montrent que ce sel reste anhydre aussi longtemps que la tension de vapeur d'une enceinte reste inférieure à 0,3 mm Hg à 20°. Il existe toute une série de desséchants qui possèdent une tension de vapeur résiduelle inférieure à cette limite, notamment le silicagel, dont il faut toutefois se méfier, car son efficacité varie avec sa provenance et avec le traitement qu'il a déjà subi.

Hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. — Nous n'avons pas trouvé d'hydrate qui puisse tenir entre $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ le rôle que l'iodure de sodium assume en toute sécurité entre $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et le sel anhydre. C'est pourquoi, l'hygrostat est garni d'acide sulfurique à 55 p. 100, dont la tension de vapeur d'eau est de 4,43 mm Hg à 20° C, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle de dissociation du trihydrate. Cette tension de vapeur diminue à mesure que la solution sulfurique fournit de l'eau au trithiocarbonate. Partant du bihydrate, avec 100 cm³ d'acide sulfurique, la préparation porte au maximum sur 3 g.

Hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. — Sa préparation à l'état pur est très délicate à cause de l'étroitesse de son domaine de stabilité. En opérant avec quelques decigrammes de sel dans un hygrostat garni d'acide sulfurique à 53 p. 100 et en contrôlant fréquemment par pesée la progression de l'hydratation, on arrive à préparer des échantillons de degré d'hydratation voisin de 4, mais le plus souvent légèrement supérieur.

CHAPITRE IV

Étude radiocristallographique du trithiocarbonate de sodium et de ses hydrates.

A. — Technique.

1^o Généralités. — Nous utilisons la méthode des poudres avec un diffractomètre C. G. R. type 20. Nous passons sur les différents réglages et étalonnages usuels avec ce type d'installation. Il convient néanmoins de souligner l'importance particulière des réglages du zéro du goniomètre, du compteur et de l'échantillon.

Pour notre étude, nous avons utilisé les caractéristiques de fonctionnement suivantes :

- rayonnement X : CuK_{α} , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (monochromateur de Guinier) ; foyer du tube : $0,3 \times 5 \text{ mm}$;
- ouverture de la fenêtre du compteur et des collimateurs $0,3$ et 4 mm respectivement ;
- vitesse de rotation de l'échantillon : 1 degré de Bragg en 3 minutes ;
- espacement des tops de repérage des angles : $1/10$ de degré ;
- comptage : sensibilité en impulsions seconde 20 ou 40 ; inertie en seconde : 10 .

2^o Porte-échantillons. — Habituellement, la poudre est soumise au rayonnement X sous la forme d'une plaquette confectionnée en saupoudrant d'un produit broyé « à mort » une couche de collodion étalée sur une lame de verre plane. Après prise du liant, la plaquette se descelle de la lame en conservant une face plane. Nous ne pouvons pas utiliser cette technique parce que nos produits sont déliquescents et parce qu'ils réagissent avec la plupart des liants usuels. Pour les protéger de l'humidité atmosphérique, nous avons utilisé deux types de porte-échantillons.

a) Porte-échantillon cuvette. — On creuse à l'acide fluorhydrique une cuvette de section rectangulaire ($20 \times 15 \text{ mm}$) et d'une profondeur de $0,5 \text{ mm}$ dans une lame porte-objet en verre. Le produit est versé dans la cuvette et aplani avec une lame de verre. Puis on scelle avec une pellicule de polyéthylène de $4/100 \text{ mm}$ d'épaisseur en la tendant au mieux.

Ce porte-échantillon peut servir de récipient réactionnel dans les études au cours desquelles le changement de composition du produit est suivi par pesée (hydratation, thermolyse).

Il suffit de détacher le polyéthylène avant chaque manipulation. Ce procédé présente un inconvénient : si le collage du polyéthylène est défectueux, ou bien s'il ne réussit pas du premier coup, c'est la face de l'échantillon exposée au rayons X qui subit en premier l'hydratation. C'est pourquoi nous avons utilisé un autre type de porte-échantillon pour la caractérisation des espèces définies.

b) Porte-échantillon cadre. — On commence par bien coller la pellicule de polyéthylène sur l'une des faces d'un cadre en verre (section intérieure 20×15 mm). C'est cette face qui sera exposée aux rayons X. On ferme l'autre face avec une plaque de verre après avoir mis en place la poudre.

3^o Vérifications. — Elles ont un double but :

a) contrôle des différents réglages de l'installation. On enregistre le spectre X du chlorure de sodium avec un échantillon sous forme d'une plaquette usuelle. Les résultats sont comparés aux données de Swanson et Fugat (8) qui servent de référence ;

b) mise à l'épreuve des porte-échantillons en précisant plus particulièrement l'influence du polyéthylène qui se trouve sur le parcours du rayonnement incident et du rayonnement diffracté.

La figure II reproduit à échelle un enregistrement obtenu avec du

chlorure de sodium dans un de nos porte-échantillons (pics du chlorure en noir). Le polyéthylène est responsable de diffractions qui lui sont propres :

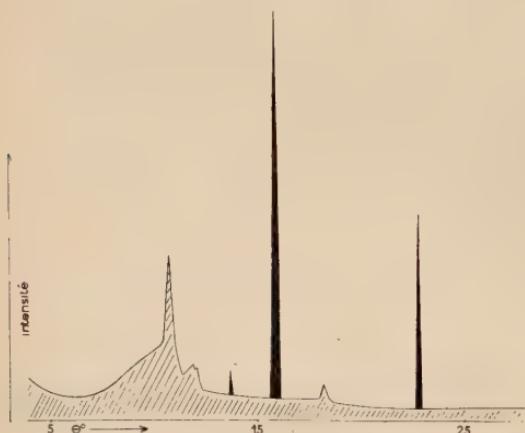


Fig. II.

Angles de Bragg	10,75	11,8	18,15
Intensité.	forte	faible	moyenne

Le pic le plus intense est symétrique. Sa position s'est avérée remarquablement fixe tout au long de notre étude. Nous avons pu

l'utiliser pour contrôler les réglages. En fait, ce pic émerge d'un anneau de diffusion engendré conjointement par le polyéthylène et par le verre du cadre dont le bord vertical reçoit du rayonnement X aux petits angles. Si des substances possèdent des raies de faible intensité dans cette région, elles risquent d'être masquées.

Le tableau VI donne, pour le chlorure de sodium, le spectre de référence et les résultats enregistrés d'une part avec une plaquette usuelle, d'autre part sous polyéthylène avec un de nos porte-échantillons (angles de Bragg θ et intensités relatives Ir). On voit que les angles se repèrent au 1/10 de degré près, y compris ceux des pics de faible intensité. L'ordre des intensités relatives des pics principaux se conserve généralement, mais avec des fluctuations plus importantes sous polyéthylène. Ces variations d'intensité sont attribuables en grande partie à la courbure de la surface de l'échantillon. On sait que la moindre courbure est responsable d'une modification non contrôlable de la focalisation du rayonnement diffracté. Il en résulte une altération de l'intensité enregistrée. Dans notre cas, il n'est guère possible de tendre suffisamment le film de polyéthylène pour qu'il se présente comme une surface rigoureusement plane. Il s'ensuit que pour déterminer les intensités d'un diagramme enregistré, nous nous sommes contenté de mesurer la hauteur des pics au-dessus de ce qui correspond à la partie hachurée de la figure 11, partie que nous considérons en bloc comme du fond continu.

TABLEAU VI

Référence	Plaquette				Sous polyéthylène			
					I		2	
	θ	Ir	θ	Ir	θ	Ir	θ	Ir
13,68			13,7		13,7		13,7	
15,84	100		15,85	100	15,82	100	15,85	100
22,72	55		22,75	45	22,75	60	22,75	45
26,91			27		26,95		27	
28,23	15		28,35	10	28,25	17	28,3	15
33,10	6		33,25	17	33,15	50	33,2	6
36,5			36,6					
37,6			37,7					

Les intensités relatives d'un diagramme sont comptées en prenant comme base le pic le plus élevé auquel on attribue arbitrairement l'intensité 100.

Accidentellement, l'ordre des intensités de raies importantes peut s'inverser. C'est le cas du pic 33,15 des deux échantillons sous polyéthylène du tableau VI. Un tel accident est facilement démasqué en effectuant des déterminations avec plusieurs échantillons de préparation distincte.

B. — Caractérisation des phases définies du système :



1^o Préparation des échantillons. — Les résultats du chapitre précédent ont permis de dégager des méthodes de préparation du trithiocarbonate anhydre et de ses hydrates. Nous effectuons ces préparations directement dans des porte-échantillons du type cadre, en utilisant comme matière première le sel anhydre.

La première phase de la préparation s'opère dans une boîte à gants séchée à l'anhydride phosphorique : broyage du sel au mortier d'agate, remplissage du cadre en laissant tomber la poudre en filet mince, de manière à ce qu'elle se répande au hasard et qu'un remplissage régulier s'obtienne sans qu'il devienne nécessaire de tasser. Avant la fermeture du cadre, l'échantillon est placé sous vide jusqu'à poids constant. Cette précaution s'impose parce qu'il est difficile de maintenir dans la boîte à gants une atmosphère suffisamment sèche pour que le sel reste rigoureusement anhydre.

Pour préparer les différents hydrates, un cadre garni d'un poids connu de sel anhydre, est placé en hygrostat dans les conditions expérimentales précisées page 1245. La prise d'eau est contrôlée par pesée. Cette méthode a été utilisée parce que les cristaux des hydrates ne se prêtent pas à la pulvérisation par broyage au cours duquel ils se rassemblent en une galette plus ou moins plastique.

2^o Résultats. — Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VII, VIII, IX et X qui donnent pour chaque sel :

- a) les angles de Bragg θ en degrés et fractions décimales ;
- b) les distances réticulaires d en angström, d'après la relation $\lambda = 2d \sin \theta$ et en utilisant les tableaux de correspondance de Guinier (9) ;
- c) les intensités relatives I_r des raies principales ; celles des raies secondaires, qui sont nombreuses, n'ont pas été chiffrées.

Les angles sont repérés par la pointe des pics enregistrés. Les pics sont fins et symétriques avec tous les échantillons préparés par hydration. Les diagrammes des échantillons préparés par déshydratation sont moins nets, surtout avec le sel anhydre. Ce dernier apparaît toujours moins bien cristallisé que ses hydrates. Nous reviendrons

sur ce point au chapitre V en le précisant à l'aide d'un exemple (p. 1262 et fig. 14). Les meilleurs enregistrements qu'il donne permettent toutefois une bonne caractérisation. Mais le repérage des angles est plus délicat qu'avec les hydrates.

Pour les intensités, nous avons pris la valeur moyenne de plusieurs

TABLEAU VII

CS₃Na₂ anhydre rose.

θ	Ir	d
5,3		8,33
9,55	15	4,64
12,8	15	3,476
13,4	15	3,323
16,1	100	2,777
16,8	25	2,664
19,3	20	2,330
20,6	20	2,189
21,45	15	2,106
21,7		2,083
23	20	1,971
23,2		1,955
24,3		1,871
24,7		1,843
25,2		1,809
26,2		1,744
27,5		1,668
28,4		1,619
29,9		1,545
30,25		1,528
30,8		1,504
32,5		1,433
33,4		1,399
33,7	10	1,388
36,55		1,293

déterminations effectuées avec des échantillons de préparation distincte. D'une préparation à l'autre, les fluctuations d'intensité peuvent dépasser 40 p. 100, surtout avec le bihydrate. Nous les attribuons aux faits suivants :

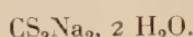
a) la face de l'échantillon exposée au rayonnement n'est pas rigoureusement plane ainsi que nous l'avons déjà signalé plus haut ;

b) la méthode de préparation de l'échantillon, par hydratation du sel anhydre dans les cadres, ne permet pas de contrôler la finesse des cristaux et n'exclut pas des orientations préférentielles dans la poudre ;

c) une légère compression de la poudre au moment de la fermeture du cadre, compression nécessaire à l'obtention d'une compacité suffisante de l'échantillon, peut favoriser elle aussi des orientations préférentielles.

L'influence de la forme et de la dimension des cristaux s'illustre bien dans le cas particulier du biphosphate qui donne facilement des

TABLEAU VIII



0	I	d
4,4		10,04
8,8		5,03
9,95	10	4,45
11,9		3,74
13,2	8	3,373
13,6	10	3,275
14,8		3,015
15		2,976
15,7	15	2,846
16,3	15	2,744
17		2,634
17,25	20	2,597
17,75	100	2,526
20,25	30	2,225
21,5	15	2,101
22,4		2,021
23,45	15	1,935
25		1,822
25,7		1,776
26		1,757
26,7		1,714
27,2		1,685
27,45	10	1,670
27,8		1,651
28,2		1,630
29,5		1,594
30,05		1,538
30,8		1,504
31,3		1,482
31,7		1,465
32,4		1,437
34,35		1,365
35,9	10	1,313
36,35		1,299
37		1,279
37,55	10	1,263

cristaux relativement grands et de forme allongée. Le tableau XI permet de comparer les intensités relatives des raies principales données par :

1^o des échantillons préparés en cadre à partir du sel anhydre broyé (résultats du tableau VIII) ;

2^o du bihydrate précipité directement d'une solution hydro-alcoolique par de l'éther.

TABLEAU IX. — $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

θ	I	d
7,95		6,27
7,55		5,86
8,1		5,46
12,4		3,586
12,95		3,437
13,35		3,335
13,85		3,217
14,1		3,161
14,4		3,097
14,95	50	2,985
15,15	60	2,947
15,6	50	2,864
16,3	100	2,744
16,55	40	2,704
17,5		2,561
19,15	40	2,348
19,45		2,313
19,75		2,279
20,2		2,230
20,65		2,184
21,6		2,092
22,15		2,042
22,45		2,017
23,1		1,963
24,45		1,861
26,55		1,723

Raie principale mise à part, l'ordre des intensités relatives est complètement bouleversé. Il s'agit là d'un cas particulier extrême qui a permis de vérifier que la position et la finesse des pics enregistrés ne subissent pas de modification.

Les quatre solides définis que nous avons isolés sont bien différenciés par leurs diagrammes X respectifs. Leurs systèmes cristallins restent indéterminés. L'identification de chacun d'entre eux est possible dans un mélange. Nous allons utiliser cette propriété pour vérifier les équilibres d'hydratation.

TABLEAU X. — CS₃Na₂, 4 H₂O.

θ	I	d
7,95		5,56
12,5	50	3,558
14,35		3,107
15		2,976
15,6	40	2,864
15,85	30	2,820
16,15	80	2,769
17		2,634
17,3		2,590
19,2		2,342
19,45		2,313
19,95		2,259
21,4	20	2,111
22,7	100	1,996
23,65		1,920
25,05		1,819
26,05		1,753
27,2		1,685
29,65		1,557
30,1		1,535
30,7		1,508
31,1		1,491
31,8		1,461
32,15	20	1,447
34,1		1,373
36		1,310
36,8		1,285

TABLEAU XI

θ°	Ir	
	échantillon cadre	échantillon précipité
4,4	tf	8
8,8	tf	12
9,95	10	tf
13,2	8	20
13,6	10	tf
15,7	15	tf
16,3	15	tf
17,25	20	10
17,75	100	100
20,25	30	5
21,5	15	6
23,45	15	tf
26	tf	5
27,2	tf	12
27,45	10	tf
35,9	10	tf
37,55	10	20

tf = très faible.

C. — Étude des équilibres d'hydratation.

1^o Mode opératoire. — Des échantillons de degré d'hydratation moyen intermédiaire entre ceux des composés définis sont préparés en hygrostat dans des porte-échantillons du type cuvette préalablement tarés et garnis d'un poids connu de sel anhydre broyé. La prise d'eau est contrôlée par pesée.

2^o Résultats. — La figure 12 schématisse les résultats les plus importants. Nous n'avons reporté que les raies principales, celles dont l'intensité relative est chiffrée dans les tableaux VII à X.

Pour chaque composition, les intensités relatives sont évaluées en prenant la raie la plus intense du diagramme comme base, même si l'échantillon correspondant est un mélange.

Degré d'hydratation supérieur à 4. — L'échantillon de composition CS_3Na_2 , 4,2 H_2O , déjà mouillé par de la solution saturante, donne toutes les raies importantes du tétrahydrate. Il n'en apparaît pas de nouvelles. A la température ordinaire, le tétrahydrate est donc l'hydrate le plus riche du trithiocarbonate de sodium.

Intervalle de composition de CS_3Na_2 , 4 H_2O à CS_3Na_2 , 3 H_2O . — Un échantillon de degré d'hydratation 3,2 donne uniquement le système de raies du trihydrate avec une très bonne concordance des angles de diffraction et des intensités relatives.

Le tétrahydrate n'est pas manifesté sans doute parce qu'il se trouve en proportion trop faible dans le mélange. Les raies du tétrahydrate apparaissent avec des degrés d'hydratation plus rapprochés de 4. Mais alors, on retrouve au cours de la préparation des échantillons les inconvénients signalés page 1243 : apparition de gouttelettes de solution bien que le degré d'hydratation moyen soit encore nettement inférieur à 4. Les diagrammes X sont beaucoup moins nets dans ce cas.

Intervalle de composition de CS_3Na_2 , 3 H_2O à CS_3Na_2 , 2 H_2O . — On voit que l'échantillon de composition globale CS_3Na_2 , 2,75 H_2O ne donne que les raies du bihydrate et du trihydrate.

Dans cet intervalle de composition comme dans le précédent, les radiogrammes confirment les conclusions de nos mesures de tension.

Intervalle de composition de CS_3Na_2 à CS_3Na_2 , 2 H_2O . — Toutes les raies du spectre X d'un échantillon de composition CS_3Na_2 , 1 H_2O appartiennent soit au sel anhydre soit au bihydrate. Le tableau XII

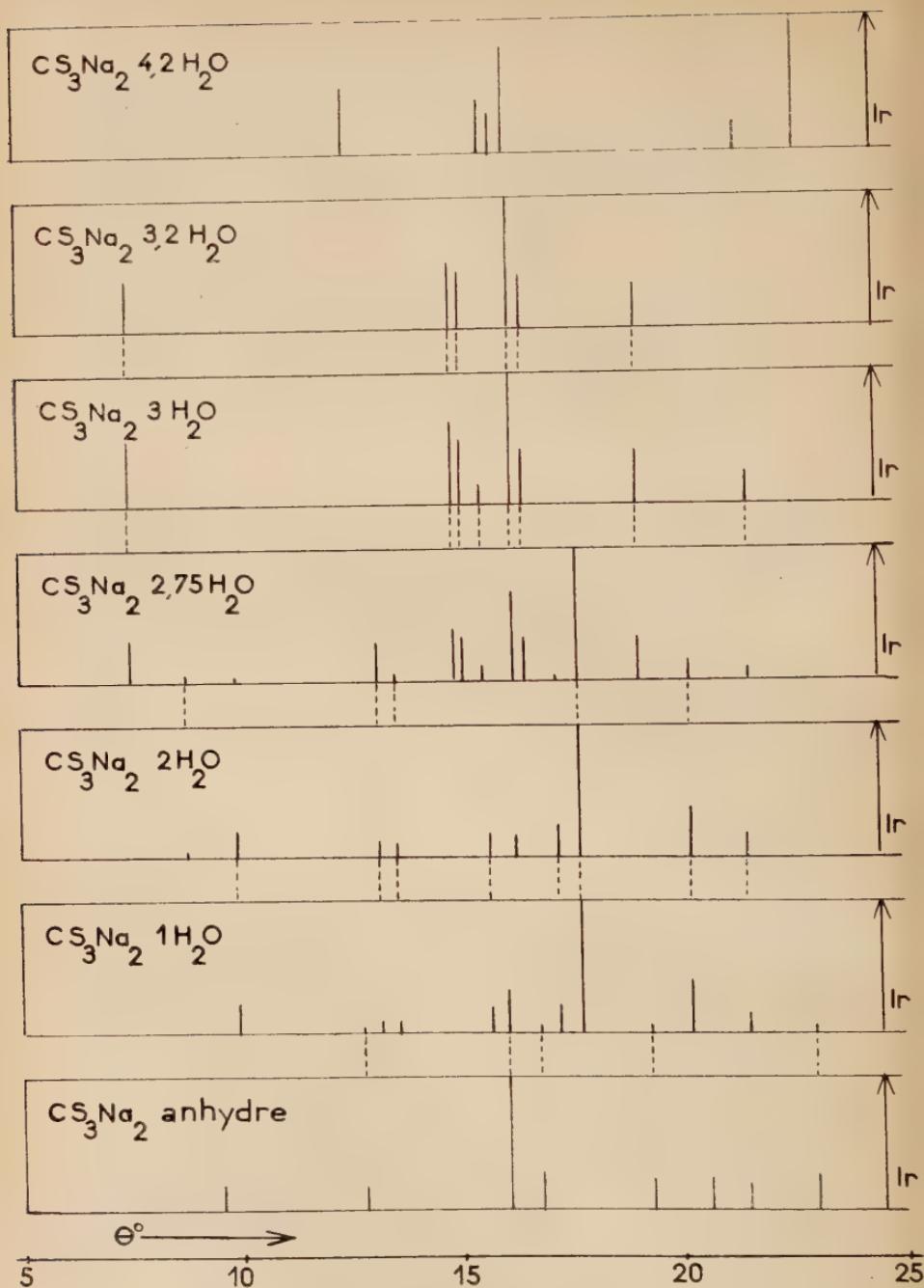


Fig. 12

précise la concordance remarquable dans la position des raies données d'une part par l'échantillon en question, d'autre part par le sel anhydre pur ou bien par le biphosphate pur suivant le cas. Il se confirme donc qu'il ne se forme pas de monohydrate dans nos conditions expérimentales.

TABLEAU XII

CS_3Na_2 anhydre	$\text{CS}_3\text{Na}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$
12,8	9,95 12,8 13,2 13,6 14,8 15 15,7 16,1 17 17,25 17,75	9,95 13,2 13,6 14,8 15 15,7 17 17,25 17,75
16,1	19,3 20,25 20,6 21,45 23	20,25 20,6 21,45 23 23,45
19,3		20,25
20,6		
21,45		
23		

Nous étions arrivés à la même conclusion après une première discussion des résultats de nos mesures de tension. Le moment est venu de reprendre cette discussion pour tenter de reconnaître les facteurs responsables du mauvais établissement des équilibres entre le trithiocarbonate anhydre et son biphosphate.

3° Discussion du système $\text{CS}_3\text{Na}_2 - \text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ vap. — Rappelons tout d'abord que l'hypothèse d'une formation de solutions solides avait été envisagée après notre étude isotherme du chapitre II. L'allure générale des courbes isothermes de la figure 6, se rapproche le plus de celle d'un type schématisé par la figure 13, où deux solutions solides limites, $\text{CS}_3\text{Na}_2, X \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2, Y \text{ H}_2\text{O}$, se trouvent à l'équilibre sous une tension fixe f_1 à une température donnée.

Supposons que notre système appartienne à ce type. Pour une composition globale $\text{CS}_3\text{Na}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$, il devrait être constitué, en plus de la vapeur d'eau, des deux phases limite $\text{CS}_3\text{Na}_2, X \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2, Y \text{ H}_2\text{O}$. Prenons X très différent de 0 . L'incorporation d'un nombre appréciable de molécules d'eau dans le réseau du sel anhydre devrait se traduire par un déplacement des plans réticulaires de ce dernier. Il se trouve que nous n'en avons pas constaté. Compte tenu de la précision

sion avec laquelle nous avons enregistré les diagrammes X, en particulier ceux du tableau XII, nous estimons que, si la solution solide CS_3Na_2 ,

$\text{X H}_2\text{O}$ existe, elle admet une composition limite assez proche de celle du sel anhydre pour que nos moyens expérimentaux n'arrivent pas à la déceler.

Une conclusion analogue s'appliquerait à une solution solide limite CS_3Na_2 , $\text{Y H}_2\text{O}$ avec Y voisin de 2.

L'hypothèse concernant les solutions solides du type de la figure 13 peut donc être abandonnée.

Les irrégularités constatées lors de nos mesures de tension peuvent avoir d'autres causes. On en a reconnu un certain nombre

(voir par exemple la référence (10)). Nous allons n'en considérer que deux pour lesquelles nous avons recueilli des preuves expérimentales dans notre cas particulier.

a) **Dimension des cristaux de bihydrate.** — Dans nos études de dissociation, le bihydrate est préparé à partir du sel anhydre parce qu'on obtient de la sorte un produit mieux cristallisé que celui formé par déshydratation des hydrates supérieurs. Nous avons déjà mentionné la tendance de cet hydrate à donner des cristaux relativement volumineux qui ne se prêtent pas au broyage.

Le simple fait de mettre en œuvre un agrégat cristallin qui n'a été ni broyé ni tamisé suffit pour que des fluctuations apparaissent dans les tensions mesurées avec des échantillons distincts. D'ailleurs, on sait que pendant une déshydratation, les molécules d'eau éloignées de la surface d'un cristal volumineux ne peuvent s'échapper qu'après diffusion dans le cristal, processus généralement lent qui retarde donc l'établissement d'un équilibre de tension en vase clos quand il ne l'empêche pas.

On s'explique de la sorte que les courbes isothermes de déshydratation du bihydrate soient décalées vers des tensions plus faibles par rapport aux courbes isothermes d'hydratation du sel anhydre.

b) **Degré d'organisation du réseau du sel anhydre.** — Pour qu'un système du type :

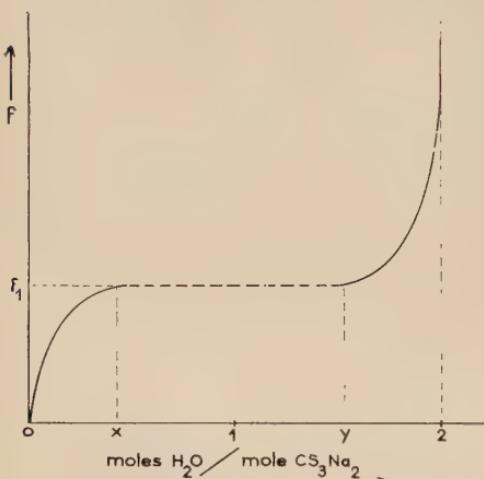
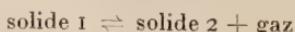
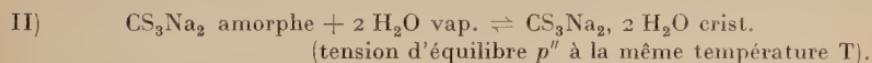
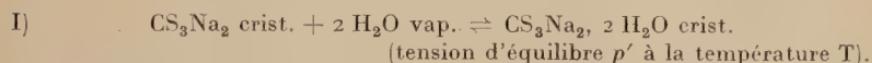


Fig. 13.

soit thermodynamiquement défini, il faut que les deux solides possèdent chacun un réseau cristallin parfaitement organisé. Partant d'un premier solide bien cristallisé, il faut donc qu'au cours de la réaction qui mène à un état d'équilibre, le second apparaisse avec un réseau cristallin bien organisé lui aussi. Or, nous avons déjà signalé que les diagrammes X du sel anhydre rose présentent toujours des marques attribuables à un produit imparfaitement cristallisé. Suivant le degré d'organisation de son réseau, qui change d'un échantillon à l'autre, les grandeurs thermodynamiques de l'espèce considérée varient bien que cette espèce possède une composition chimique définie, d'où des tensions apparentes d'équilibre non reproductibles.

Imaginons en effet les deux cas limites suivants, faisant intervenir le sel anhydre soit à l'état cristallin, soit sous forme amorphe :



Le système I, dans lequel n'interviennent que des solides cristallisés, doit être considéré comme stable par rapport au système II où l'une des phases solides est amorphe.

Hüttig et Lewinter (10) ont déjà discuté un problème comparable au nôtre. Nous leur empruntons les conclusions pratiques qui résultent de leurs considérations thermodynamiques :

a) A une température donnée, c'est toujours le système stable qui possède la tension la plus élevée : $p' > p''$.

b) Admettons maintenant que le sel amorphe du système II commence à cristalliser et que son réseau s'organise progressivement : les tensions p'' mesurées alors vont tendre vers une limite supérieure qui est p' .

Les tensions qu'on mesure dépendent donc du degré d'organisation atteint par le réseau du sel anhydre dans les différents échantillons étudiés.

Revenons à nos mesures de tension du chapitre III. Nos résultats expérimentaux n'avaient pas permis de définir une véritable courbe de dissociation du bihydrate en fonction de la température. Mais il était apparu une limite supérieure suffisamment régulière pour que nous lui appliquions la relation de Van't Hoff. Les renseignements X que nous avons rassemblés sur le sel anhydre nous empêchent d'affirmer que cette limite expérimentale correspond au cas idéal du système I, mais elle doit s'en rapprocher.

En résumé, les résultats expérimentaux que nous avons recueillis avec des ensembles de composition comprise entre CS_3Na_2 et $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ s'expliquent en mettant en cause d'une part un degré d'organisa-

sation insuffisant du réseau cristallin du sel anhydre, d'autre part la dimension des cristaux du bihydrate, sans qu'il soit possible d'attribuer une part dominante à l'un ou à l'autre de ces deux facteurs.

D. — Conclusions.

Les résultats des mesures de tension de dissociation et de l'analyse cristallographique se confirment mutuellement en se complétant. Quatre solides définis ont été isolés et caractérisés dans le système CS_3Na_2 rose — H_2O vapeur :

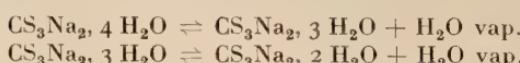


A température ambiante, le trithiocarbonate ne donne pas d'hydrate renfermant plus de 4 molécules d'eau, même au contact de sa solution saturante.

Le monohydrate signalé dans la littérature n'a pas été trouvé.

Entre le sel anhydre et le bihydrate, les équilibres s'établissent mal en vase clos. Nous en rendons responsables le degré d'organisation du réseau cristallin du sel anhydre et la dimension des cristaux du bihydrate.

Les 3 hydrates participent suivant le cas aux équilibres monovariants suivants :



CHAPITRE V

Allotropie du trithiocarbonate de sodium anhydre.

A. — Mise en évidence d'une nouvelle variété cristalline. Caractérisation aux rayons X (*).

L'étude de la thermolyse sous vide du trithiocarbonate de sodium, qui fait l'objet du chapitre suivant, montre que la décomposition de ce sel est à peine commencée à 140° C. Ainsi, après 10 jours à cette température et en vase clos, la perte de poids d'un échantillon de 2 g environ est de l'ordre de 3 p. 1 000 seulement. On peut donc négliger

(*) Dans tout ce qui précède, le sel anhydre n'intervient que sous la forme rose.

Les chapitres V et VI ont fait l'objet d'une publication partielle aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* : M. MAURIN et P. SILBER, Étude de la thermolyse du trithiocarbonate de sodium anhydre, *C. R.*, 1960, **251**, 2362.

ce début de décomposition. L'espèce chimique CS_3Na_2 se conserve jusque vers 140°C , mais elle subit une transformation allotropique. La nouvelle variété cristalline se conserve à la température ambiante. Lorsqu'on examine aux rayons X des échantillons qui ont été soumis à des recuits de plus en plus longs, on constate que les pics du sel anhydre rose s'élargissent à la base, puis se raccourcissent en s'ébréchant avant de disparaître. Simultanément, un nouveau système de pics se dessine progressivement. Des opérations distinctes donnent finalement des cristaux dont la couleur va du jaune sale au brun, mais qui possèdent tous le même diagramme X. Par la suite et pour simplifier, nous désignons la nouvelle variété par sa couleur brune pour la distinguer des cristaux roses. La couleur de ces derniers peut d'ailleurs se modifier aussi, du rose à l'orange, en particulier avec le traitement thermique subi par les échantillons. Toutes ces variations de teinte ne s'accompagnent d'aucun changement de composition décelable par les méthodes d'analyse chimique que nous avons employées.

Le tableau XIII rassemble les données X de la variété brune déterminées selon la technique utilisée pour le sel rose et exposée au chapitre IV. Les échantillons sont préparés par recuit sous vide, pendant 10 jours à 135° , ainsi qu'il sera précisé plus loin.

TABLEAU XIII
 CS_3Na_2 anhydre brun.

θ	Ir	d
8,4		5,272
9,3		4,766
11,95		3,719
12,6	30	3,530
15	60	2,976
15,15	00	2,946
15,75		2,837
16,55		2,704
16,95	60	2,642
17,25	60	2,597
18,15 (*)		2,472
18,65	60	2,408
19,95		2,257
22	75	2,056
22,25		2,034
22,45		2,017
23,05		1,967
24,1		1,886
24,5		1,857
25		1,822

(*) Concordance avec un pic du polyéthylène.

Les figures 14 et 15 reproduisent des diagrammes tels qu'ils ont été enregistrés sous polyéthylène avec un échantillon de chaque variété cristalline. On voit que la différenciation des deux formes est facile. On note que le diagramme de CS_3Na_2 brun est plus net que celui des cristaux roses. Les pics sont plus fins et se détachent mieux du fond continu. A quelques exceptions près, le sel brun est toujours apparu bien cristallisé. Ce n'est pas le cas du sel rose. L'exemple de la figure 14 correspond à l'un des meilleurs enregistrements X obtenus avec ce dernier. Les pics d'intensité moyenne et faible y sont mal formés, traduisant par là une mauvaise organisation des plans réticulaires correspondants. Avec de nombreux échantillons, ces défauts étaient plus accusés que sur la figure 14, et de façon variable d'un échantillon à l'autre.

Remarque. — Au cours d'une préparation du trithiocarbonate par la méthode de Yeoman, des cristaux de la variété brune se sont formés sur les parois du ballon pendant la chauffe qui précède la précipitation du produit par l'éther. Ces cristaux s'agglomèrent en grains qui se retrouvent dans le produit final. Après séparation par triage manuel, analyses chimique et radiocristallographique montrent qu'il s'agit bien de cristaux de la forme brune. Leur apparition est attribuable à une surchauffe accidentelle du vase réactionnel.

B. — Essai de détermination d'une température de transition.

1^o Mode opératoire. — L'analyse thermique différentielle n'a pas révélé de température de transition entre les deux variétés de CS_3Na_2 .

Nous avons soumis alors des échantillons de sel anhydre à des recuits isothermes sous vide, en échelonnant les températures jusqu'à 140° C.

La figure 16 schématisé le dispositif expérimental. La température du four est réglée à $\pm 1^\circ \text{C}$ à l'aide d'un thermomètre à contact. Le tube-laboratoire en pyrex porte une gaine de thermomètre dont l'ex-

trémité se trouve immédiatement au-dessus de l'échantillon. Le solide est disposé dans un porte-échantillon du type cuvette de manière à pouvoir être passé aux rayons X avant et après recuit sans transvasement. Les précautions à prendre pour manipuler le sel anhydre sont celles déjà signalées précédemment.

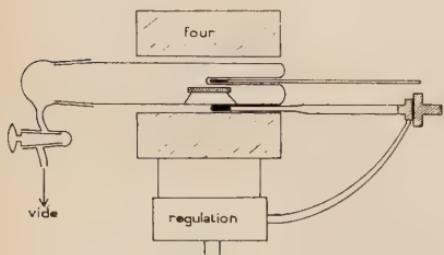


Fig. 16.

PLANCHE I

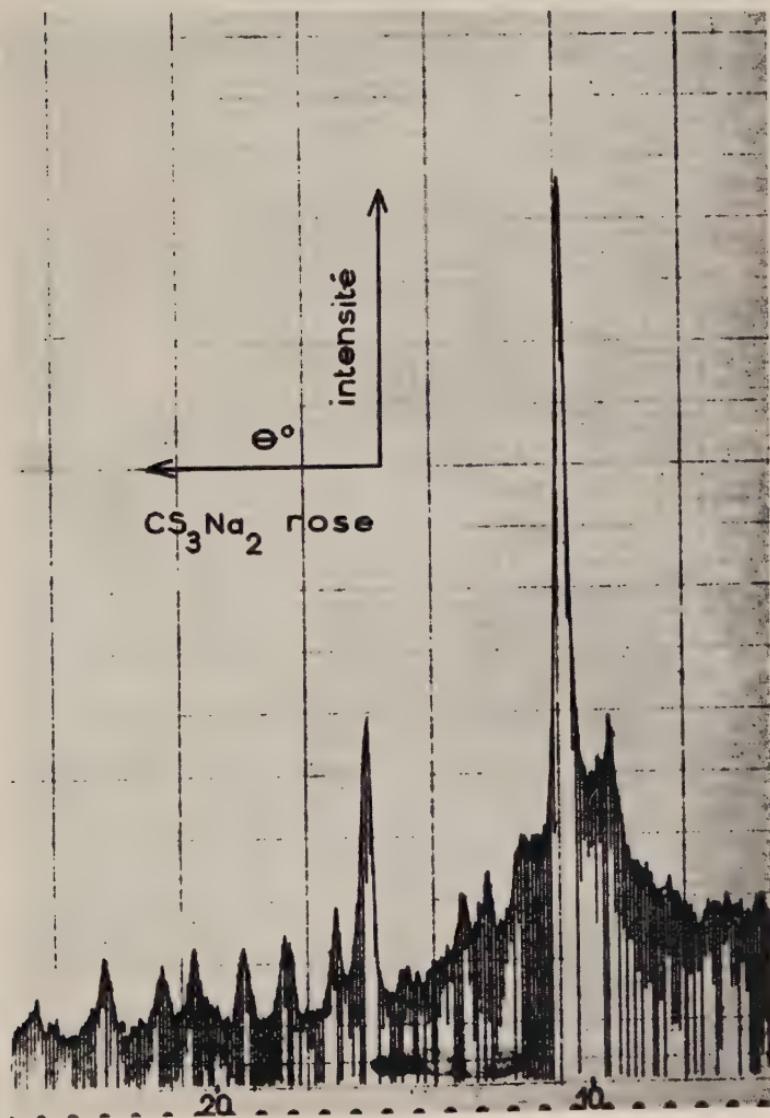


Fig. 15

PLANCHE I *suite*

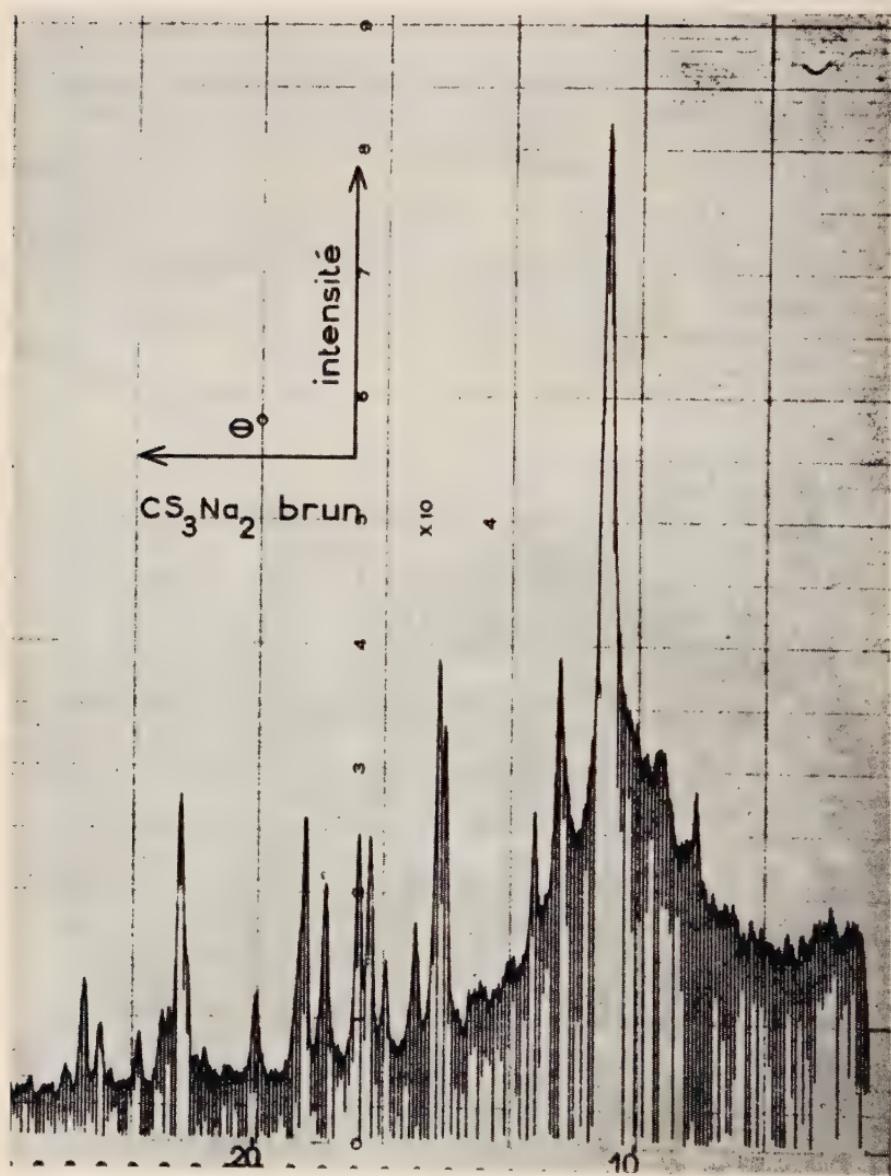


Fig. 15.

2^o Résultats au départ du sel rose (tableau XIV). — La transformation est commencée à 120° C où les raies les plus intenses de la forme brune se déclètent à côté de celles de la forme rose. Cette dernière domine encore après 4 jours de chauffe à 125°. Au cours de cet essai, l'intensité des raies de la forme rose n'a pratiquement pas changé, ce qui montre que la transformation est très lente. A 135° encore, après 24 heures de recuit, la raie la plus intense de la forme rose reste nette, mais la forme brune semble prépondérante.

Après un recuit de 9 jours à 130° C, le diagramme X est celui de la variété brune. On peut estimer que la transformation complète nécessite plusieurs jours à 135° C. Une température plus élevée est plus favorable, mais alors le trithiocarbonate se décompose. En tube scellé, sa décomposition est limitée. Un échantillon chauffé ainsi à 200° pendant 48 heures donne un excellent diagramme de la variété brune.

3^o Résultats au départ du sel brun. — Les essais du paragraphe précédent montrent que la variété brune se forme aux dépens de la variété

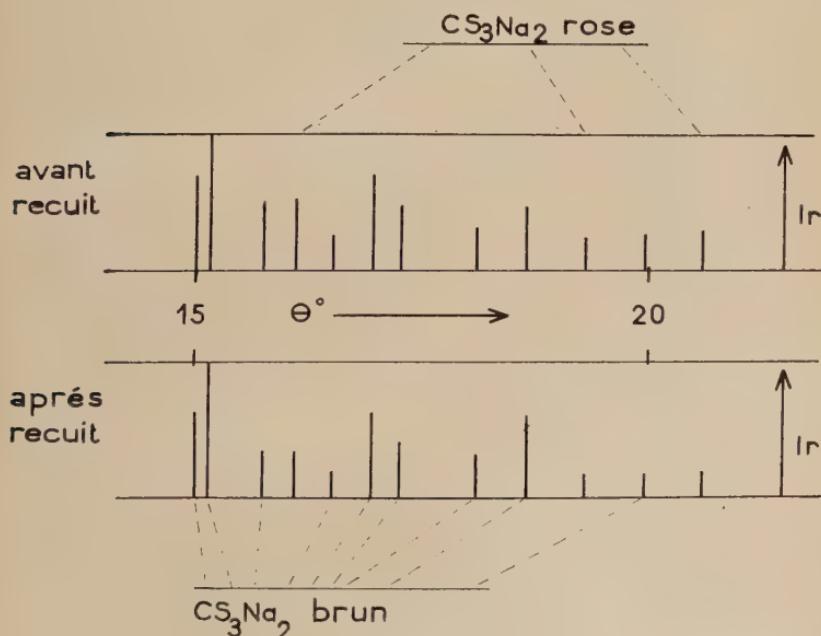


Fig. 17.

rose à 120°. Nous avons donc cherché à mettre en évidence la réaction inverse en chauffant un échantillon de la forme brune à des températures un peu inférieures, 100° et 85°. Les essais ont été poursuivis

TABLEAU XIV

<i>t^o</i>	Durée	Raies principales en θ^o du diagramme N _i , après recuit des échantillons				Appréciations de l'intensité des raies principales
		1 jour	Forme rose Forme brune	12,8 13,4 néant	16,10 16,80	
85						
105	2 jours		Forme rose Forme brune	12,8 13,4	15,15	t. forte t. forte t. t. faible
120	2 jours		Forme rose Forme brune	11,95 12,65	13,4 15,15	16,10 16,80 16,95
125	4 jours		Forme rose Forme brune	11,95 12,65	12,8 13,4	16,10 16,80 16,95
130	9 jours		Forme rose Forme brune	11,95 12,65	néant 15,15	16,55 16,95
135	1 jour		Forme rose Forme brune	11,95 12,65	15 15,15 15,75 16,10	t. forte t. t. faible moyenne

pendant 5 jours sans que la présence de la forme rose ait pu être décelée aux rayons X.

Dans le but d'amorcer la transformation, des cristaux roses ont été ajoutés à un échantillon de sel brun. La figure 17 schématise le diagramme X du mélange avant et après recuit de 5 jours à 100°C ; les intensités relatives y sont comptées en prenant comme base la raie la plus intense du mélange. On note que les raies de la forme brune n'ont pratiquement pas changé. L'intensité des 3 raies les plus importantes de la variété rose a diminué quelque peu. Par conséquent, la réaction CS_3Na_2 brun $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ rose ne se manifeste pas à 100° ; il semblerait plutôt que le sel rose puisse donner des cristaux bruns à une température inférieure à 120° .

Des opérations effectuées en modifiant la vitesse de refroidissement des échantillons recuits donnent les mêmes résultats.

Aux températures inférieures à 100° , les mélanges de cristaux des deux formes sont inertes.

4^e Conclusion. — Ces essais ne révèlent pas de température de transition entre les deux variétés de sel anhydre. Ils indiquent un domaine de température, de 100° à 120° , où la transformation CS_3Na_2 rose $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ brun devient décelable. La vitesse de cette transformation n'est appréciable qu'au-dessus de 120° . Cette vitesse croît avec la température.

Par contre, la transformation inverse CS_3Na_2 brun $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ rose, ne s'est pas manifestée. La forme brune se maintient en présence de cristaux de la forme rose de la température ambiante jusqu'à celle de sa formation à partir des cristaux roses.

C. — Recherche d'un point de transition vers les basses températures.

Deux séries d'expériences ont été effectuées pour compléter l'étude qui précède vers les basses températures :

- a) essais avec des mélanges intimes de cristaux des deux formes;
- b) essais avec des mélanges humectés d'une goutte de sulfure de carbone saturé d'iode (On sait que l'iode et le sulfure de carbone catalysent un certain nombre de transformations allotropiques, en particulier celles du soufre).

Les températures ont été échelonnées depuis l'ambiente jusqu'à celle d'ébullition de l'air liquide sous pression normale. Les échantillons sont examinés aux rayons X avant et après chaque essai. Ils sont préparés à l'abri de l'humidité dans des porte-échantillons du type cuvette.

Dans tout le domaine de température exploré, les mélanges des essais *a* et *b* apparaissent inertes, à une exception près. À 20° et en présence du catalyseur, on constate une transformation lente mais indiscutable des cristaux roses en cristaux bruns. Cet essai montre que, des deux formes cristallines du sel anhydre, c'est la variété brune qui constitue la phase solide stable à 20°, ce qui explique que la réaction CS_3Na_2 brun $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ rose n'ait pas pu être décelée au-dessus de l'ambiante. Mais cette réaction ne s'est pas manifestée non plus au-dessous de l'ambiante, du moins jusque vers — 190°.

En conclusion, chaque fois qu'une transformation s'est produite au cours de nos différents essais, elle s'est déroulée dans le sens CS_3Na_2 rose $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ brun. La température la plus basse à laquelle cette réaction a pu être mise en évidence est : 20° C. Par conséquent, les cristaux roses sont métastables par rapport aux cristaux bruns au-dessus de la température ambiante.

Dans tout le domaine de température exploré, la réaction inverse, CS_3Na_2 brun $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ rose, n'a pas été décelée. Tout se passe donc comme s'il n'y avait pas de point de transition entre les deux variétés cristallines du trithiocarbonate de sodium anhydre.

D. — Essai de distinction des deux formes cristallines par les points de fusion.

Le trithiocarbonate anhydre se décompose avant de fondre. Dans un tube vidé d'air et scellé, la phase liquide apparaît à des températures allant de 220° à 250° suivant la vitesse de chauffe. Lors du refroidissement, le système est le siège de surfusions accentuées. De plus, il se forme des verres. Dans ces conditions, les courbes d'échauffement et de refroidissement en fonction du temps ne donnent pas d'indication utilisable.

Des observations ont été faites au microscope sur une platine chauffante. Quelques milligrammes de produit sont scellés sous vide dans des microtubes en verre spécial et de forme aplatie. Chaque tube est placé sur la platine déjà portée à une température donnée et fixe, ce qui limite la durée de chauffe et aussi la décomposition du produit.

Les déterminations sont peu précises. La fusion franche s'opère à $260^\circ \pm 5$, qu'on mette en œuvre des cristaux roses ou bruns. La distinction des deux formes par cette méthode échoue, surtout parce qu'au voisinage de la température de fusion la réaction CS_3Na_2 rose $\rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2$ brun est rapide.

**E. — Hydratation de la nouvelle variété
par la vapeur d'eau.**

1^o Manipulation en hygrostat à température ambiante. — Le mode opératoire est le même que celui de la préparation de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (p. 1245). Un échantillon de CS_3Na_2 brun est mis sous vide dans un dessicateur en présence d'un mélange d'iodure INa et $\text{INa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. La prise d'eau est contrôlée par pesée. On laisse aller jusqu'à poids constant. Ensuite, on déshydrate sous vide sur anhydride phosphorique, également jusqu'à poids constant. Voici les résultats d'une expérience :

Poids de produit mis en œuvre	0,2067 g
Prise de poids	0,0478 g
Perte de poids sur P_2O_5	0,0476 g

La prise de poids correspond à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 1,98 \text{H}_2\text{O}$. Le produit formé est jaune. Il ressemble au bihydrate que nous avons isolé précédemment. Sa déshydratation restitue du trithiocarbonate anhydre.

Les différents stades de ces transformations ont été vérifiés aux rayons X en opérant dans des porte-échantillons du type cuvette.

Voici nos conclusions :

a) Les deux variétés de trithiocarbonate anhydre donnent le même hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) La déshydratation du bihydrate conduit au trithiocarbonate rose.

Précisons que tout au long de notre travail, nous n'avons jamais obtenu de sel anhydre brun par déshydratation d'un hydrate.

Nous avons donc réalisé un cycle de transformations, dans le sens :



Ce cycle confirme l'allotropie mais ne permet pas de se prononcer sur la stabilité respective des deux formes de trithiocarbonate anhydre.

2^o Étude de l'hydratation par voie isotherme. — Le principe et les détails de la méthode utilisée ont été décrits page 1229. A 20°C , les points expérimentaux s'alignent passablement selon une courbe qui monte progressivement jusqu'à l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sans présenter de segment horizontal qui correspondrait au passage du sel anhydre à

ce biphosphate sous une tension fixe à la température de l'étude (fig. 18).

Des vérifications aux rayons X ont permis les constatations suivantes :

a) il n'apparaît pas d'autre hydrate cristallisé que celui à 2 molécules d'eau ;

b) après hydratation partielle de CS_3Na_2 brun, les diagrammes sont peu nets, sauf en ce qui concerne les raies du biphosphate ;

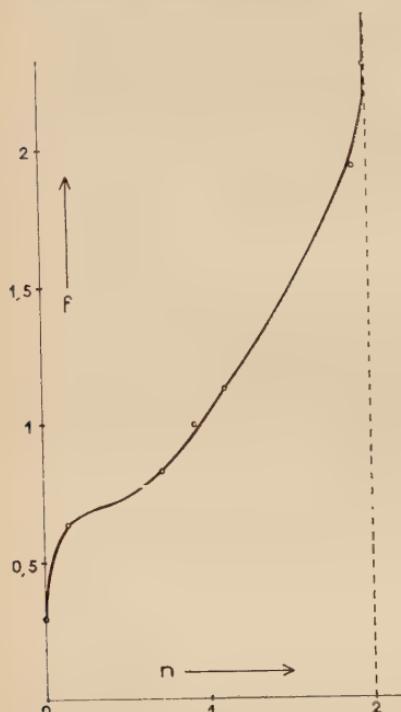


Fig. 18.

c) lorsque l'hydratation partielle de CS_3Na_2 brun est suivie d'une déshydratation, les échantillons renferment les deux variétés cristallines anhydres. Par déshydratation, l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ donne donc des cristaux roses même en présence de cristaux de la variété brune.

On retrouve donc en partie une situation comparable à celle qui a été discutée p. 1257 à propos du système :



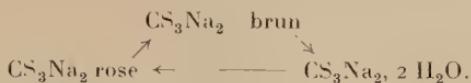
Mais il s'ajoute ici une complication supplémentaire puisque la dissociation du biphosphate fournit toujours CS_3Na_2 rose. Comme l'hydratation du sel brun est irréversible, les tensions de la figure 18 ne sont pas des tensions d'équilibre. Il n'y

a donc pas lieu de s'étonner du fait que des expériences parallèles donnent des résultats divergents.

En entreprenant cette étude d'hydratation, notre intention était de déterminer l'enthalpie de formation du biphosphate à partir du sel anhydre brun et de la comparer à celle de la formation du même hydrate à partir du sel anhydre rose, dans le but d'obtenir un renseignement supplémentaire sur la stabilité respective des deux variétés de sel anhydre. Les propriétés du système s'opposent à cette détermination par la méthode expérimentale choisie.

Rappelons pour conclure le résultat important que fournit cette

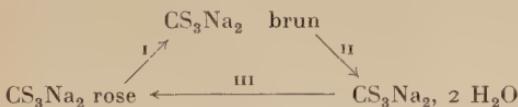
étude d'hydratation : confirmation de l'allotropie du trithiocarbonate de sodium anhydre par le cycle de réactions :



F. — Conclusions.

Chauffé sous vide, le trithiocarbonate de sodium anhydre ne se décompose pas avant 140°C , mais il subit une transformation allotropique. La nouvelle variété cristalline, de couleur brunâtre, se différencie bien de la variété rose par son spectre X Debye-Scherrer.

L'allotropie est confirmée par l'existence du cycle de réactions suivant :



L'étude de ces réactions a permis d'établir les conclusions que voici :
 1^o Partant du sel rose, la transformation I, décelable à partir de 100° , s'effectue avec une vitesse appréciable à partir de 120° .

2^o La vitesse de cette transformation I croît avec la température.

3^o A 20° la transformation I a été mise en évidence dans un mélange de cristaux des deux formes humecté d'une goutte de sulfure de carbone saturé d'iode. Par conséquent, et compte tenu de ce qui précède, les cristaux roses sont métastables par rapport aux cristaux bruns au-dessus de 20° .

4^o Lorsqu'une transformation se produit dans un mélange des deux variétés, elle se déroule toujours dans le sens :



La réaction inverse n'a pas été décelée au-dessous de la température ambiante.

5^o Une fois la variété brune obtenue, le retour à la forme rose n'est possible que par voie indirecte, en passant par l'intermédiaire de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ suivant les réactions II et III.

Cet ensemble cohérent de conclusions permet d'admettre que la transformation allotropique du trithiocarbonate de sodium anhydre est du type monotrope, la variété cristalline rose constituant la phase métastable.

Toutefois, le fait de ne pas avoir décelé de point de transition entre

les deux variétés cristallines de notre sel de sodium ne nous autorise pas à rejeter *a priori* l'éventualité d'une transformation énantiotope. Car, la vitesse des transformations peut être très petite à basse température de sorte qu'il devient difficile de mettre en évidence un tel phénomène.

La figure 19 schématise la seule transformation énantiotope qu'on

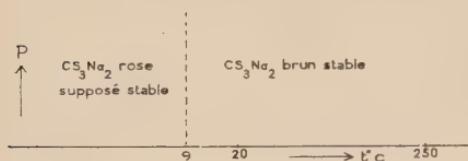


Fig. 19.

pourrait envisager dans notre cas, compte tenu du fait que les cristaux roses sont métastables au-dessus de 20° C. Il faudrait que la ligne de transition se situe à une température inférieure à 20°. Représentons dans cette hypothèse la vitesse des réactions de l'équilibre :



en fonction de la température (fig. 20 schématique, en tirets : courbe classique pour une transformation énantiotope — en trait plein : allure de la courbe telle qu'elle ressort de notre étude radiocristallographique du début de ce chapitre).

Considérons successivement les réactions de part et d'autre de la température de transition θ .

1^o La réaction CS_3Na_2 brun \rightarrow CS_3Na_2 rose, qui devrait se produire aux températures inférieures à θ , n'a pas été observée dans le domaine de température exploré, même avec des échantillons renfermant les deux formes de sel anhydre en présence du mélange d'iode et de sulfure de carbone qui catalyse pourtant la réaction inverse.

Deux possibilités restent plausibles dans ces conditions :

a) la température de transition θ se trouve au-dessous de -190° où nous n'avons pas fait d'expériences ;

b) le point de transition se situe au-dessus de -190° , mais à une température encore suffisamment basse pour que la vitesse de la réaction en question soit pratiquement nulle.

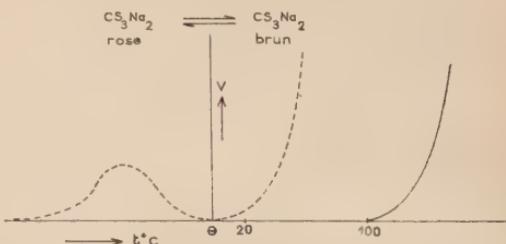


Fig. 20.

2° D'après nos expériences, la vitesse de la réaction :



est nulle jusqu'à vers 100° , même lorsque les cristaux roses, métastables, sont intimement mélangés avec des cristaux bruns stables. Or, on sait que souvent, la présence de quelques germes de la variété stable suffit pour provoquer la transformation des cristaux métastables avec une vitesse qui dépend de la température, mais qui s'accroît considérablement à mesure que la température s'écarte du point de transition en s'élargissant. Dans notre cas, il faudrait donc qu'avec un mélange intime de cristaux des deux formes, la vitesse de transformation reste nulle dans un intervalle de 100° au moins au-dessus du point de transition hypothétique, davantage si l'on admet comme nous venons de le faire plus haut que la transition s'effectue à une température très basse. Cela est certes possible. Mais compte tenu de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, cela nous semble peu probable.

CHAPITRE VI

Thermolyse sous vide du trithiocarbonate de sodium anhydre

A. — Dissociation en vase clos.

Il est généralement admis que le trithiocarbonate de sodium se décompose sous l'action de la chaleur en donnant du sulfure de carbone et du sulfure de sodium. A notre connaissance, il semble qu'on se soit contenté jusqu'à présent de mettre en évidence qualitativement la présence de sulfure dans les produits de décomposition thermique d'un trithiocarbonate de composition mal connue (2) (3). Si l'on admet l'équilibre :



on doit pouvoir mesurer des tensions de dissociation en vase clos.

Le dispositif expérimental utilisé est comparable à celui qui a servi à mesurer les tensions de dissociation des hydrates du trithiocarbonate et qui permet de déterminer simultanément la variation de poids des échantillons (p. 1238 et fig. 7). La source de vapeur d'eau est supprimée. Un piège pour sulfure de carbone est intercalé avant la pompe à vide. Le thermostat est remplacé par un four réglé à l'aide d'un thermomètre à contact. Environ 2 g de sel anhydre sont mis en œuvre. L'appareil est soigneusement séché avant de chauffer. Les pressions sont lues avec un cathétomètre au $1/20$ mm.

Nous avons effectivement mesuré des tensions de vapeur de sulfure de carbone, et ces tensions croissent avec la température. Elles sont de l'ordre du millimètre à 140° et atteignent 20 cm Hg à 220°, température à partir de laquelle le mélange réactionnel peut fondre. Mais les pressions mesurées ne représentent pas des tensions d'équilibre :

1^o elles ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre ;

2^o au cours d'une série de mesures sur un même échantillon, les tensions varient suivant qu'on opère par températures croissantes ou par températures décroissantes.

En outre, des réactions parasites se produisent entre le trithiocarbonate et ses produits de décomposition comme le montre l'analyse chimique des échantillons chauffés au-dessus de 200° et dont la perte de poids peut atteindre 19 p. 100. La totalité du sodium mis en œuvre comme thiocarbonate se retrouve dans le résidu solide. Les teneurs en soufre et en carbone ont diminué, mais de façon variable avec les conditions expérimentales.

Par conséquent, en vase clos, la dissociation thermique du trithiocarbonate de sodium n'est pas réversible et de surcroît, la réaction $\text{CS}_3\text{Na}_2 \rightarrow \text{SNa}_2 + \text{CS}_2$ ne représente que partiellement les transformations dont le système est le siège.

B. — Thermolyse sous vide entretenu.

Pour éviter les réactions parasites, nous avons soutiré le sulfure de carbone au fur et à mesure de sa formation tout au long de la pyrolyse du trithiocarbonate en entretenant dans l'enceinte un bon vide au moyen d'une pompe à débit élevé.

Des essais préliminaires ont été effectués au microscope à platine chauffante. Quelques cristaux de trithiocarbonate sont placés dans une chambre en verre constituée par un anneau à rodages plans fermé par deux disques de qualité optique. L'anneau porte une prise de vide latérale. Ces essais ont fourni les indications suivantes :

- une montée de température rapide amène la fusion des cristaux avant 260° ;

- lorsque la vitesse de chauffe ne dépasse pas 4°/minute, le produit reste solide ;

- à partir de 240°, la teinte des cristaux s'éclaircit ;

- au-dessus de 300°, le résidu solide est blanc.

Les essais portant sur 0,5 à 2 g du trithiocarbonate anhydre utilisent l'appareil du paragraphe précédent. Pour éviter la fusion, qui donne une masse noirâtre très agressive, la température est élevée progressivement en marquant des arrêts de 12 heures tous les 50° à partir de 150°. L'opération est terminée à 350°. Elle dure en moyenne 48 heures. Elle donne du sulfure neutre de sodium blanc, pulvérulent et bien cristallisé.

Voici un exemple de résultats obtenus :

	Observée	Calculée
Perte de poids de l'échantillon.	48,90 p. 100	49,38 p. 100 (pour la réaction $\text{CS}_3\text{Na}_2 \rightarrow \text{SNa}_2 + \text{CS}_2$)
Teneur en sodium (gravimétrie comme SO_4Na_2)	58,85 p. 100	58,91 p. 100 (pour SNa_2)

Le titre de notre sulfure est comparable à celui qu'on prépare dans l'ammoniac liquide par la méthode de Klemm (11) qui est considérée comme la meilleure méthode pour l'obtention du sulfure neutre anhydre de titre élevé. Notre produit est blanche alors que la thermolyse du sulfure acide de sodium selon Thomas et Rule (12), fournit du sulfure neutre grisâtre ou verdâtre. Après vérification expérimentale, nous estimons que notre méthode est supérieure à celle de Thomas et Rule. Elle donne plus facilement un sulfure neutre de degré de pureté plus élevé.

Le diagramme Debye-Scherrer de notre sulfure a été enregistré sous polyéthylène dans un de nos porte-échantillons du type cadre. Le tableau XV montre une concordance remarquable entre nos résultats et ceux de Zintl (13) qui servent généralement de référence.

TABLEAU XV

S Na_2 d'après Zintl			S Na_2 obtenu par pyrolyse de CS_3Na_2	
θ	Ir		θ	Ir
	trouvé	calculé		
11,75	F	44	11,75	50
13,6	f-tf	0,2	13,6	tf
19,5	ttF	100	19,45	100
23	m	31	23	20
24,1	tf	0,1	—	—
28,15	m	22	28,15	15
30,95	m-f	16	30,9	8
31,8	tf	0,1	—	—
35,3	F	53	35,25	20
37,8	m-f	14	37,75	f
41,85	m	20	41,85	10

tF = très forte; F = forte; m = moyenne; f = faible; tf = très faible.

En résumé, le trithiocarbonate de sodium abandonne du sulfure de carbone à partir de 140° sous vide. En vase clos, des réactions parasites se produisent. Mais si on évite la fusion, la pyrolyse sous vide entretenue constitue une méthode de choix pour préparer du sulfure neutre de sodium anhydre, bien cristallisé et d'un degré de pureté élevé.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les propriétés du trithiocarbonate de sodium CS_3Na_2 sont mal connues à cause des difficultés rencontrées pour préparer et pour conserver des échantillons purs. Le sel anhydre semble avoir été obtenu pour la première fois en 1957, sous forme amorphe (4). Plusieurs formules ont été proposées pour des hydrates, mais sans justification satisfaisante.

Nous avons isolé :

1^o trois hydrates définis : $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ qui est jaune, $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tous deux de couleur orange. Le dernier des trois est l'hydrate le plus riche que donne notre sel de sodium à la température ambiante. Nous n'avons pas trouvé de monohydrate ;

2^o deux variétés allotropiques du sel anhydre. L'une est rose ; c'est celle qui se forme toujours par déshydratation des hydrates. La seconde est jaune brunâtre. On l'obtient en chauffant la première.

Nous avons caractérisé pour la première fois par leurs diagrammes de poudre ces trois hydrates et les deux variétés cristallines du sel anhydre. Leurs systèmes cristallins restent indéterminés. Leurs domaines de stabilité ainsi que les conditions de leur préparation ont été précisées. Les équilibres auxquels ils participent en vase clos, ou bien les réactions qui président à leur formation, ont été étudiées dans le détail.

Nos conclusions sont établies par recouplement ou par contrôle mutuel de plusieurs méthodes : analyse chimique, pesée continue, isothermes d'hydratation, mesure de tensions de dissociation, analyse radio-cristallographique.

Ce travail peut se diviser en deux parties :

A) Étude par différentes méthodes de l'hydratation du trithiocarbonate de sodium anhydre rose par la vapeur d'eau.

B) Allotropie et thermolyse sous vide de ce sel anhydre.

A

1^o Une première méthode repose sur la pesée continue à température ambiante. Il s'agit d'une adaptation à notre cas particulier de la méthode thermogravimétrique. Sous la forme utilisée, cette méthode s'est avérée délicate d'emploi. Elle est susceptible de révéler l'existence d'hydrates. Mais on peut craindre qu'elle n'indique pas tous les hydrates

qu'un sel est capable de donner en présence de vapeur d'eau, surtout si on ne multiplie pas les essais en modifiant les conditions expérimentales. Cette méthode nous a surtout servi à dégrossir le problème à l'étude en montrant que le trithiocarbonate de sodium anhydre commence à fixer de l'eau sous une tension de vapeur très petite et qu'il donne au moins deux hydrates.

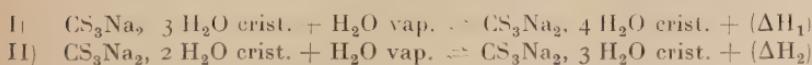
2^o Ces premiers résultats nous ont amené à étudier les équilibres d'hydratation en vase clos et par voie isotherme, en utilisant une méthode qui permet d'une part de procéder indistinctement à l'hydratation et à la déshydratation avec beaucoup de souplesse, d'autre part de mesurer les tensions d'équilibre avec une précision suffisante.

À 20° C et mis à part les phénomènes auxquels participe le sel anhydre, l'isotherme présente l'allure générale bien connue d'une dissociation en « cascade ». Les trois hydrates définis interviennent successivement, avec équilibre invariant à la température de l'étude entre deux hydrates voisins. Le domaine d'existence du trihydrate et surtout celui du tétrahydrate sont petits : de 4,3 à 4,9 mm Hg pour le premier, de 4,9 à 5,2 mm Hg pour le second. Lorsque la tension de vapeur d'eau dépasse 5,2 mm Hg, le tétrahydrate passe en déliquescence.

Les équilibres s'établissent mal entre le biphosphate et le sel anhydre. Ce dernier peut commencer à fixer de l'eau dès que la tension de vapeur qui le surmonte dépasse 0,3 mm Hg. Mais d'un essai au suivant les isothermes d'hydratation ne se superposent pas. D'autre part, les isothermes de déshydratation du biphosphate sont décalées vers des tensions plus basses. Si on se basait exclusivement sur l'allure des courbes isothermes, on pourrait conclure à la formation de solutions solides.

3^o Dans le but de délimiter les domaines de stabilité des hydrates isolés par l'étude isotherme, nous avons procédé à la mesure de leurs tensions de dissociation entre 20° C et 40° C. Au-dessus, l'hydrolyse du trithiocarbonate par la vapeur d'eau risque de perturber.

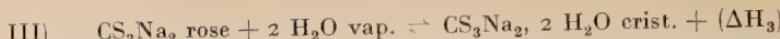
Deux équilibres monovariants sont nettement caractérisés :



$$\text{avec : } (\Delta H_1)_{293}^{313} = -10,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\text{et : } (\Delta H_2)_{293}^{313} = -12,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Entre le biphosphate et le sel anhydre, nous avons retrouvé jusqu'à 40° C des irrégularités comparables à celles enregistrées à 20° C. Mais il est possible de définir une limite supérieure de tensions au-dessus de laquelle le biphosphate est stable. Pour ces conditions limites, nous écrivons :

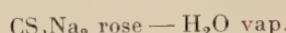


avec : $(\Delta H_3)_{293}^{313} = -24 \text{ kcal.mole}^{-1}$

comme ordre de grandeur de l'enthalpie molaire de formation du biphosphate.

Les méthodes de préparation des trois hydrates découlent de nos mesures de tension.

4^o La diffractométrie X a d'abord servi à caractériser les espèces définies rencontrées au cours de l'étude d'hydratation, puis à contrôler les réactions auxquelles ces espèces participent dans le système :



Les diagrammes X confirment l'ensemble des conclusions relatives aux trois hydrates et aux deux équilibres monovariants I et II.

Entre le biphosphate et le sel anhydre, où les équilibres de tension s'établissent mal, les radiogrammes apportent les précisions suivantes :

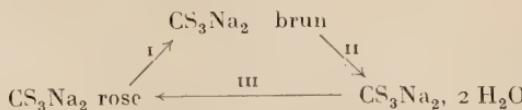
- a) l'hypothèse d'une formation de solutions solides peut être écartée ;
- b) la taille des cristaux du biphosphate est relativement plus grande que celle des cristaux des autres phases solides qui interviennent dans le système considéré ;

c) le sel anhydre rose est toujours assez mal cristallisé. Le degré d'organisation de son réseau change d'un échantillon à l'autre. Il en résulte une variation des grandeurs thermodynamiques de l'espèce de composition définie CS_3Na_2 , ce qui permet d'expliquer à la fois les irrégularités constatées lors des mesures de tension et l'existence d'une limite supérieure de tension qui correspond à l'équilibre III.

Parmi les nombreux facteurs responsables de perturbations dans les équilibres hétérogènes du type solide 1 \rightleftharpoons solide 2 + gaz, nous retenons donc surtout, dans notre cas, d'une part la dimension des cristaux du biphosphate, d'autre part le degré d'organisation variable du réseau cristallin du sel anhydre rose.

B

5^o Chauffé sous vide, le trithiocarbonate de sodium anhydre ne se décompose pas avant 140° C, mais il subit une transformation allotropique. L'allotropie est confirmée par le cycle de réactions suivant :



L'étude de ces réactions a permis d'établir les conclusions que voici :

- a) Partant du sel rose, la transformation I, décelable aux rayons X

à partir de 100° C, s'effectue avec une vitesse qui croît avec la température.

b) À 20° C, la transformation I a été mise en évidence dans un mélange de cristaux des deux variétés humecté d'une goutte de sulfure de carbone saturé d'iode. Par conséquent, les cristaux roses sont métastables par rapport aux cristaux bruns au-dessus de 20° C.

c) Dans tout le domaine de température exploré, de — 190° C à 260° C (fusion de la variété brune avec décomposition), la réaction CS_3Na_2 brun → CS_3Na_2 rose n'a pas été décelée.

Tout se passe comme s'il n'existe pas de point de transition entre les deux formes cristallines.

d) Une fois la variété brune obtenue, le retour à la forme rose n'est possible que par voie indirecte, en passant par l'intermédiaire de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ suivant les réactions II et III du cycle.

Cet ensemble cohérent de conclusions permet d'admettre que la transformation allotropique du trithiocarbonate de sodium anhydre est du type monotrope, la variété rose constituant la phase métastable.

Toutefois, comme les mélanges de cristaux des deux formes sont inertes au-dessous de la température ambiante, une allotropie, où les cristaux roses seraient stables à très basse température, n'est pas exclue. Cette éventualité est discutée ; elle nous semble peu probable.

6° Chauffé sous vide, le trithiocarbonate de sodium anhydre abandonne du sulfure de carbone au-dessus de 140° C. En vase clos des réactions parasites se produisent qui laissent finalement un résidu solide de composition variable avec les conditions expérimentales. Mais si l'on évite la fusion, la thermolyse sous vide entretenu se déroule suivant la réaction :



Cette thermolyse constitue alors une méthode de choix pour préparer du sulfure neutre de sodium, anhydre et blanc, bien cristallisé, et de degré de pureté élevé.

Au total, ce travail représente la première étude systématique de quelques propriétés de l'espèce chimique CS_3Na_2 . Simultanément, il apporte une contribution intéressante à la connaissance des équilibres hétérogènes du type solide 1 ⇌ solide 2 + gaz.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERZÉLIUS. — *Ann.*, n° 2, 1826, 6, 444.
- (2) GMELINS. — *Handbuch der anorg. chem. System*, n° 21, 1928, 775.
- (3) PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, VI, 1934, 681.

- (4) INGRAM et TOMS. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4328.
- (5) YEOMAN. — *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 38.
- (6) ZIMMERMAN. — *Mikrochemie*, 1943, **31**, 15.
- (7) GREENVALT. — *Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 522.
- (8) SWANSON et FUGAT. — N. B. S. 539, 1953, vol. II, 41.
- (9) GUINIER. — *Théorie et technique de la radio cristallographie*, Dunod, Paris, 1956, 713.
- (10) HÜTTIG et LEWINTER. — *Z. Angew. Chem.*, 1928, **41**, 1034.
- (11) KLEMM, SODOMANN et LANGMESSER. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1939, **241**, 281.
- (12) THOMAS et RULE. — *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 871.
- (13) ZINTL, ARDER et DAUTH. — *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 588.

*Faculté des Sciences de Montpellier,
Laboratoire de Chimie Minérale
(Professeur P. SILBER).*

SUR LES PHÉNOMÈNES ORDRE-DÉSORDRE
DANS L'OXYDE MIXTE LiFeO_2
ET SUR LES PROPRIÉTÉS
DE SES SOLUTIONS SOLIDES
AVEC QUELQUES OXYDES DU TYPE NaCl (*)

Par MICHEL FAYARD

INTRODUCTION

L'intérêt pratique de divers oxydes de structure plus ou moins complexe a suscité ces dernières années des études en nombre sans cesse croissant. Les spinelles, dont les propriétés physiques ont reçu de nombreuses applications, sont l'objet d'études physico-chimiques multiples abordant des problèmes fondamentaux de plus en plus délicats. Les oxydes ferro-électriques comme le titanate de baryum, les grenats, plus récemment découverts, sont aussi le centre d'intérêt de nombreux laboratoires.

La complexité cristallographique de ces oxydes, génératrice par ailleurs de leurs propriétés les plus intéressantes, entraîne évidemment une difficulté accrue dans l'interprétation des phénomènes observés. Par exemple l'étude de la distribution des cations sur les sites octaédriques et tétraédriques des spinelles est délicate sur le plan expérimental. Sur le plan théorique, on est amené à considérer à la fois l'énergie du réseau (Madelung, Born, Van der Waals) et l'énergie propre de l'ion de transition due aux modifications de son état électronique provoquées par le champ cristallin.

Certaines des propriétés manifestées par ces oxydes peuvent apparaître aussi dans des structures plus simples. L'interprétation des phénomènes observés s'en trouve d'autant facilitée.

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris, dans la première partie de ce travail, l'étude des phénomènes ordre-désordre dans l'oxyde mixte LiFeO_2 qui, dans sa forme désordonnée, cristallise dans le sys-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

tème cubique à faces centrées du type NaCl. En plus d'une structure simple, cet oxyde a l'avantage de mettre en présence deux formes ordonnées, ce qui permet d'étudier expérimentalement la stabilité relative des diverses surstructures possibles dans une matrice désordonnée.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié diverses solutions solides de l'oxyde mixte LiFeO₂ et des oxydes MgO, NiO, CoO et MnO. Nous avons voulu vérifier si l'on pouvait considérer que LiFeO₂ désordonné était en tous points analogue à un oxyde de formule MeO du type NaCl. Nous serons ainsi amenés à aborder l'étude des possibilités d'échanges d'électrons, entre cations de transition placés dans des sites cristallographiques équivalents. L'étude des paramètres cristallins de ces différents systèmes nous permettra de préciser les facteurs auxquels sont dus les écarts à la loi de Végard que l'on constate dans certaines conditions.

PREMIÈRE PARTIE

ORDRE-DÉSORDRE DANS L'OXYDE MIXTE LiFeO₂

1^o Transformations ordre-désordre dans les composés ioniques.

Les transformations ordre-désordre dans les alliages ont suscité de nombreuses recherches. Ces transformations intéressent en effet de très nombreux systèmes métalliques et les problèmes posés sont multiples (*).

Depuis les premiers travaux de Johansson et Linde⁽¹⁾, les propriétés physiques des phases désordonnées et ordonnées ont été étudiées en détail : résistivité électrique, chaleur spécifique, paramètre cristallin et dilatométrie, dureté, frottement interne, propriétés magnétiques diverses, résistances à la corrosion, défauts de structure par microscopie électronique de transmission, etc.

La nature de la transformation pose un problème délicat. La thermodynamique statistique a obtenu des résultats valables avec les travaux de Bragg et Williams, Kirkwood, Bethe, Guggenheim ; Yang

(*) Voir, par exemple, comme introduction à ces problèmes : E. W. ELCOCK, *Order-disorder phenomena*, Londres-New York, 1956.

(¹) C. H. JOHANSSON et J. O. LINDE, *Ann. Physik*, 1925, **78**, 439.

et Li²⁺ trouvent théoriquement un diagramme pour le système Au — Cu avec trois phases ordonnées pour des rapports $\frac{\text{Au}}{\text{Cu}}$ égaux à 1/3, 1/1 et 3/1 et des transformations du premier ordre.

Expérimentalement certains alliages se désordonnent par un processus du premier ordre comme Newkirk et coll. (3) l'ont montré pour CoPt par l'étude aux rayons X.

Dans d'autres cas, au contraire, comme pour le système Al — Fe (Taylor et Jones) (4) on trouve des transformations ordre-désordre continues.

D'autres problèmes restent très complexes comme la nature des interactions des atomes métalliques dans l'alliage conduisant aux phases ordonnées où apparaissent des fautes d'empilement périodiques (toutes les cinq mailles dans Au — Cu(II) orthorhombique) (5).

Dans le cas des composés ioniques les études ont été moins nombreuses. En effet, les systèmes présentant ce phénomène sont beaucoup plus rares que dans le cas des alliages.

Précisons tout de suite que, par analogie avec les alliages, nous ne parlerons pas des phénomènes ordre-désordre faisant intervenir des rotations de groupements plus ou moins ioniques comme dans les halogénures d'ammonium ou les borohydrures alcalins. Nous réservons ici le terme transformation ordre-désordre au phénomène suivant : des atomes (ou des lacunes) situés, dans une phase désordonnée, sur des sites cristallins identiques s'ordonnent par refroidissement pour former des sous-réseaux dans ces sites.

Ketelaar (6) a montré que les iodomercurates du cuivre et d'argent qui changent de couleur vers 50 et 75° C présentent à ces températures des transformations ordre-désordre. La variation de chaleur spécifique présente la forme caractéristique en Λ des transformations de deuxième ordre. Les études de résistivité confirment l'idée de la transformation ordre-désordre.

Hahn, Franck et Klinger (7) reprennent l'étude de la structure des

(2) C. N. YANG, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 66.

Y. Y. LI, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 447.

C. N. YANG et Y. Y. LI, *Chinese J. Phys.*, 1947, **7**, 59.

Pour une revue d'ensemble de thermodynamique statistique, voir R. FOWLER et E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1949, 563 et sq.

(3) J. B. NEWKIRK, A. H. GEISLER, D. L. MARTIN et R. SMOLUCHOWSKI, *Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 1950, **188**, 1249.

(4) A. TAYLOR et R. M. JONES, *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 522.

(5) K. SCHUBERT, B. KIEFFER, M. WILKENS et R. HAUFLE, *Z. Metallk.*, 1955, **46**, 602.

(6) J. A. A. KETELAAR, *Z. Krist.*, 1931, **80**, 190 ; 1934, **87**, 436 ; *Z. Physik. Chem.*, 1934, B, **26**, 327 ; 1935, B, **30**, 54 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 874.

(7) H. HAHN, G. FRANCK et W. KLINGER, *Z. anorg. u. allgem. chem.*, 1955, **279**, 271.

deux formes ordonnées (β) de Cu_2HgI_4 et Ag_2HgI_4 et montrèrent qu'elles appartiennent à des groupes de symétrie différents, mais que les transformations sont bien du type ordre-désordre. Les cations Cu (ou Ag) Hg et les lacunes s'ordonnent sur quatre sous-réseaux. La différence des structures ordonnées de Ag_2HgI_4 et de Cu_2HgI_4 explique bien la forme du diagramme d'équilibre des phases ordonnées et désordonnées dans le système $\text{Cu}_2\text{HgI}_4 - \text{Ag}_2\text{HgI}_4$ donné par Suchow et Keck (8). Les phases ordonnées ne sont pas totalement miscibles, alors que les phases désordonnées le sont. Les lacunes désordonnées dans la forme α ont un double rôle : d'une part, elles interviennent d'un point de vue énergétique comme les cations dans la mise en ordre du composé, d'autre part, elles facilitent la diffusion des cations.

Il existe d'autres composés où interviennent des lacunes dans des phénomènes d'ordre-désordre ; citons $\text{Fe}_7 \square \text{S}_8$ étudié par Bertaut (9). Les lacunes ordonnées dans la pyrrhotine se placent le plus loin possible les unes des autres. Lotgering (10) étudiant le système Fe_{1-x}S a montré que pour $\text{Fe}_{0.875}\text{S}(\text{Fe}_7\text{S}_8)$ la transformation ordre-désordre réversible se produisait vers 320°C .

Béhard et Collongues (11) ont préparé une forme de $\text{Fe}_2\text{O}_{3\gamma}$ où les lacunes de cations sont désordonnées. Cette forme désordonnée donne irréversiblement la forme ordonnée par chauffage. La transformation inverse n'a pu être observée avant que $\text{Fe}_2\text{O}_{3\gamma}$ instable ne donne irréversiblement $\text{Fe}_2\text{O}_{3\alpha}$.

Ishikawa (12) a montré que dans les solutions solides $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ilménite - hématite) une transformation ordre-désordre se produisait de façon coopérative au voisinage de la solution solide équimoléculaire. La forme ordonnée est ferrimagnétique et la forme désordonnée antiferromagnétique.

D'autres oxydes présentent des transformations ordre-désordre. Mme Perez y Jorba, Collongues et Lefèvre (13) montrent qu'à 1550°C la phase pyrochlore $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$ se transforme en phase cubique du type fluorine où les cations sont répartis statistiquement sur les sites du réseau fluorine. Ici l'ordre s'établit à la fois sur les cations et sur les lacunes du réseau anionique.

Dans Fe_3O_4 à 120°K l'ordre sur les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} entraîne une déformation rhomboédrique (14). Une telle transformation qui se

(8) L. SUCHOW et P. H. KECK, *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 518.

(9) F. BERTAUT, *C. R.*, 1952, **234**, 1295 ; *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 557.

(10) F. K. LOTGERING, *Thèse Utrecht*, 1956.

(11) L. BÉHARD et R. COLLONGUES, *C. R.*, 1957, **244**, 617.

(12) Y. ISHIKAWA, *J. Phys. Soc. (Japon)*, 1958, **13**, 828.

(13) M. PEREZ Y JORBA R. COLLONGUES et J. LEFFÈVRE, *C. R.*, 1959, **249**, 1237.

(14) N. C. TOMBS et H. P. ROOKSBY, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 474.

manifeste par une anomalie de conductibilité (15) peut se produire à basse température puisqu'elle se fait par transfert d'électrons sans diffusion des atomes.

Braun (16) signale une transformation ordre-désordre dans LiFe₅O₈ et LiAl₅O₈. Les ions lithium occupent des sites octaédriques des spinelles, soit statistiquement, soit de façon ordonnée. Béhar (17) a étudié micrographiquement LiFe₅O₈. Kato (18) en a fait l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie et a mesuré la conductibilité électrique. Il trouve un transport de lithium à la cathode, c'est-à-dire, comme Ketelaar pour les iodomercures, une conductibilité du type ionique.

Le calcul de l'énergie de Madelung pour les spinelles ordonnés et désordonnés a été abordé par de Boer, Van Santen et Verwey (19) qui trouvent 115 kcal/mole de gain d'énergie purement électrostatique (en prenant une mole de formule Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄).

Par la suite, Anderson (20) a trouvé des énergies très voisines pour diverses structures ordonnées, la structure déterminée par Braun n'étant pas celle qui a l'énergie de Madelung la plus basse. Cependant, comme l'a montré Delorme (21), une faible variation du paramètre de position de l'oxygène peut compenser les 5 p. 100 de variation d'énergie trouvés par Anderson.

Ces effets énergétiques sont évidemment très importants surtout si l'on y ajoute l'énergie supplémentaire de polarisation créée par l'ordre, soit environ 30 kcal. De Boer et coll. (19) pensent que cette énergie n'est pas dissipée complètement dans la transformation car il resterait un ordre à courte distance très important dans la forme désordonnée.

De même Bertaut (9) appliquant sa méthode de calcul de l'énergie électrostatique (22) à la pyrrhotine trouve une énergie considérable : « 500 à 1 000 fois supérieure aux énergies mises en jeu dans les transformations ordre-désordre habituelles. » Il déduisait d'ailleurs que tout composé ionique contenant les lacunes devait être ordonné. Il semble — nous y reviendrons plus loin — que cette affirmation demande à être plus nuancée : la tendance des lacunes à s'ordonner dans les substances ioniques est certainement très grande et se manifeste donc au moins par un ordre à petite distance important.

D'ailleurs Ketelaar trouvait par calorimétrie, dans ses études des iodomercures, des énergies qui avaient le même ordre de grandeur qu'en métallurgie et qui étaient compatibles avec la théorie de thermo-

(15) E. J. W. VERWEY et P. W. HAYMAN, *Physica*, 1947, **8**, 979.

(16) P. BRAUN, *Nature*, 1952, **170**, 1123.

(17) I. BÉHAR, *Thèse Paris*, 1957.

(18) E. KATO, *Bull. Chem. Soc. (Japon)*, 1958, **31**, 113.

(19) F. DE BOER, J. H. VAN SANTEN et E. J. W. VERWEY, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1032.

(20) P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1008-1013.

(21) C. DELORME, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1958, **81**, 79-102.

(22) F. BERTAUT, *J. Phys. Radium*, 1952, **13**, 499.

dynamique statistique appliquée à ces systèmes. Pour Ag_2HgI_4 , il trouve 1,43 kcal/mole alors que la théorie de Bragg et Williams conduit à une valeur de 1,17 kcal/mole.

LiAl_5O_8 qui a la même structure que LiFe_5O_8 a une température de transition beaucoup plus élevée (1250°C). Le système des deux oxydes a été étudié par Kato (23).

L'oxyde mixte LiFeO_2 existe sous trois formes. L'une cubique (C) préparée par Posnjack et Barth (24) est désordonnée, les deux autres, quadratiques, Q_1 et Q_{II} , ordonnées ont été respectivement mises en évidence par Barblan, Brandenberger et Niggli (25) et par Collongues (26). Kato (27) étudie cet oxyde par dilatométrie et par conductibilité électrique.

Nous avons essayé de déterminer les relations entre les diverses phases, les zones de stabilité et la nature des transformations entre ces phases.

2^o Les trois formes de LiFeO_2 .

a) **Préparation de l'oxyde mixte.** — Posnjack et Barth (24) obtenaient LiFeO_2 par action de lithine concentrée sur l'oxyde Fe_2O_3 dans une bombe à un peu plus de 600°C . Au-dessous de cette température apparaissait une forme de symétrie plus faible. Barblan, Brandenberger et Niggli (25) faisaient agir le carbonate de lithium sur l'oxalate ferreux. Comme Collongues et Chaudron (28) nous avons préparé LiFeO_2 par action de Li_2CO_3 sur Fe_2O_3 . Nous avons évité, dans le cas d'études où la composition chimique de l'échantillon ne devait pas varier, des températures supérieures à 700°C . Les réactions chimiques entre Fe_2O_3 et Li_2CO_3 ont lieu dès 400°C si on utilise un oxyde de fer mal cristallisé qui n'a pas été chauffé à trop haute température. Les mélanges des produits réactionnels sont soigneusement broyés plusieurs fois au mortier d'agate. Dans le cas de poudres non comprimées, seul un creuset en argent n'est pas attaqué au cours du traitement thermique. Les échantillons comprimés, puis frittés peuvent au contraire être chauffés longuement dans des nacelles de réfractaire ordinaire.

La nécessité d'avoir des échantillons homogènes nous a amené à faire subir des cycles thermiques $400^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ à nos

(23) E. KATO, *Bull. Chem. Soc. (Japon)*, 1959, **32**, 51.

(24) E. POSNJACK et T. BARTH, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2234; *Strukt. Ber.*, 1928-1932, **2**, 225.

(25) F. BARBLAN, E. BRANDENBERGER et P. NIGGLI, *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 88.

(26) R. COLLONGUES, *C. R.*, 1955, **241**, 1577.

(27) E. KATO, *Bull. Chem. Soc. (Japon)*, 1958, **31**, 108-112.

(28) R. COLLONGUES et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1950, **231**, 143.

échantillons sur lesquels nous reviendrons à propos des cinétiques de transformation.

Fe_2O_3 est préparé par déshydratation à 450° C de l'hydroxyde préparé lui-même par action de l'ammoniaque sur les solutions de FeCl_3 — Li_2CO_3 par action du gaz carbonique sur une solution de lithine préparée elle-même à partir de lithium très pur.

L'action de la lithine très concentrée sur les solutions de FeCl_3 conduit à un produit fortement magnétique qui présente le diagramme d'un spinelle mal cristallisé. On obtient ainsi très facilement un oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ très mal cristal-

lisé dont toutes les raies sont larges contrairement aux produits résultant de l'hydrolyse de LiFeO_2 obtenus par Mlle Théry (29). L'analyse thermomagnétique suivie d'un diagramme de rayons X montre que par chauffage on obtient un spinelle dont le point de Curie est le même que celui de LiFe_5O_8 (620° C) et $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$. Le lithium, comme Michel l'a signalé (30), stabilise assez facilement $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$.

b) La forme désordonnée cubique C. — Elle est du type NaCl. Nous n'avons pas fait d'étude de l'ordre à courte distance qui nécessiterait une détermination précise des intensités de rayons X diffusées aux petits angles.

L'ordre à petite distance n'est cependant certainement pas nul au-dessus de la température critique. Nous avons vu que de Boer, Van Santen et Verwey (19) attribuent à LiFe_5O_8 désordonné un ordre à courte distance important. Nous avons pu constater ici que pour LiFeO_2 trempé depuis 950° C le paramètre est de quelques 10^{-4} Å plus petit que pour LiFeO_2 trempé depuis 750° C.

Nous attribuons cette diminution du paramètre à une augmentation de l'ordre à courte distance quand on passe de 950 à 750° C. Cette modification d'ordre à courte distance répartie sur un intervalle de température assez important n'est pas visible par dilatométrie. De telles variations de paramètre (d'amplitude assez variable d'ailleurs) ont

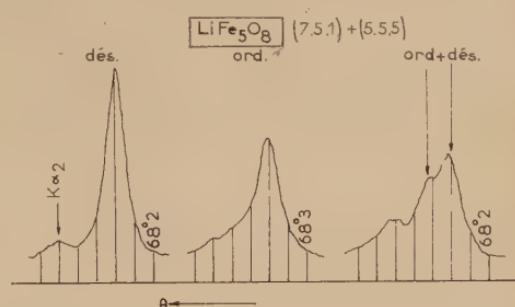


Fig. 1. — Enregistrement des raies (7, 5, 1) (5, 5, 5) du spinelle LiFe_5O_8 avec le rayonnement K α du cobalt.

(29) J. THÉRY, *Thèse Paris* (en cours).

(30) A. MICHEL, *Thèse Paris*, 1937.

été signalées dans divers alliages. Dienes (31) en particulier a comparé les résultats expérimentaux sur Cu₃Au aux distances interatomiques qu'il avait calculées théoriquement.

L'apparition d'autres défauts ponctuels à une température plus élevée (c'est-à-dire un désordre intrinsèque plus grand) n'est pas à exclure complètement ici non plus. Nous verrons cependant que les lacunes qui provoquent une baisse de $8 \cdot 10^{-4}$ Å du paramètre de CoO suivant la température du traitement thermique amènent un nombre d'ions Co³⁺ tel que le composé devient noir. Rien de tel n'apparaît ici, ces oxydes restant rouges tant qu'un excès de lithium n'a pas été fourni, et nous pouvons difficilement expliquer cette variation de paramètre par l'apparition de lacunes supplémentaires dues à la fixation d'oxygène et au passage simultané du fer de l'état trivalent à l'état tétravalent.

Pour des échantillons stoechiométriques trempés depuis 750° C environ, le paramètre est de $4,1575 \pm 3 \cdot 10^{-4}$ Å. Comme nous le verrons plus loin, les valeurs, en général par défaut, données dans la littérature (24) (25) (26) tiennent à des écarts à la stoechiométrie.

Les mesures de paramètres ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à compteur C. G. R. Le rayonnement K α de l'anticathode de cobalt est focalisé par une lame de quartz courbe. Dans toutes les mesures, on a pris pour $\lambda_{K\alpha_1} = 1,78890$ Å et $\lambda_{K\alpha_2} = 1,79279$ Å. La distance de l'échantillon au compteur est de 25 cm. La fente du compteur est de 0,3 à 0,5 mm suivant les enregistrements. Pour la mesure des paramètres la vitesse de balayage de 1° θ par demi-heure permet un repérage de l'angle de diffraction θ au centième de degré. L'alimentation du générateur de rayons X est stabilisée. L'intensité du faisceau de rayons X issu du tube est elle-même stabilisée à l'aide d'une cellule au sulfure de cadmium placée sur le trajet du faisceau.

On prend pour valeur de θ la moyenne des valeurs obtenues pour deux positions symétriques du compteur par rapport au faisceau incident (trajets du rayonnement en « U » et « S »). La précision de l'ordre de 10^{-2} degré conduit à 75° θ à une erreur relative sur la distance interréticulaire de $5 \cdot 10^{-5}$. On arrive ainsi sur les substances cubiques comme LiFeO₂ à une précision de l'ordre de 2 à $3 \cdot 10^{-4}$ Å.

Dans le cas de LiFe₅O₈ par exemple, les raies de diffraction des formes ordonnée et désordonnée ne se séparent pas aux petits angles par la méthode de Seeman-Bohlin-Guinier, ce qui avait amené Béhard (17) à supposer que les deux formes ont le même paramètre. On voit sur la figure 1 que les raies (7, 5, 1) + (5, 5, 5) à 68° θ se séparent. On trouve pour ces deux formes des paramètres de 8,332 et 8,326 Å soit un écart légèrement plus grand que celui donné par Kato (18).

(31) G. J. DIENES, *Acta Metall.*, 1958, **6**, 278.

c) La forme ordonnée Q_I. — Mise en évidence par Niggli et coll. (25) elle est quadratique. Ses paramètres cristallins sont :

$$\begin{aligned}a &= b = 4,045 \text{ \AA} \\c &= 8,75 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Contrairement à C et Q_{II} qui sont rouges elle est, pour un traitement thermique prolongé, de couleur jaune.

L'ordre sur les cations peut être décrit à l'aide de 4 sous-réseaux quadratiques centrés A₁, A₂, A₃ et A₄ (fig. 2) où A₁, A₃ sont occupés par des atomes de fer et A₂, A₄ par des atomes de lithium.

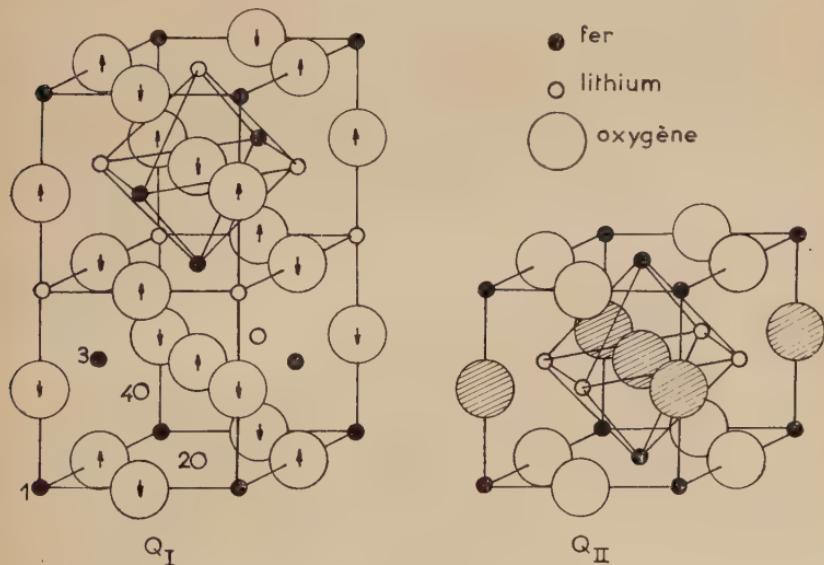


Fig. 2. — Structures ordonnées de LiFeO₂. Les sous-réseaux A₁, A₂, A₃, A₄ sont indiqués sur Q_I par les chiffres 1, 2, 3, 4. Les polarisations des ions oxygène dans Q_I sont indiquées par des flèches. Les ions oxygène hachurés dans la structure Q_{II} sont ceux qui ont 4 lithium et 2 fer coordinés.

Les ions oxygène sont fortement polarisés puisque chacun d'eux est entouré par trois atomes de fer et trois atomes de lithium.

Ces ions oxygène sont donc, eux aussi, ordonnés sur des sous-réseaux quadratiques centrés se distinguant par le sens de la polarisation des anions. Cette forte polarisation de l'oxygène conduit certainement à des variations des paramètres de position dans la structure D_{4h}¹⁹ (25) où les positions (0, 0, Z); (0, 1/2, 1/4 + Z) (0, 0 - Z), (0, 1/2, 1/4 - Z) sont occupées par l'oxygène. La valeur de Z est certainement inférieure à 1/4 pour le fer placé en (0, 0, 0) et (0, 1/2, 1/4). Déjà notable dans la

forme désordonnée l'énergie de polarisation augmentera donc encore dans Q_I .

Notons ici que l'ordre sur les anions va varier très vite en fonction de l'ordre sur les cations. Appelons S l'ordre à grande distance sur les cations.

L'anion oxygène pour lequel on a tracé dans Q_I (fig. 2) l'octaèdre de cations coordinés a comme voisins immédiats deux sites A_3 , deux sites A_4 , un site A_1 et un site A_2 . La probabilité pour qu'un site A_1 soit occupé par un atome de fer est $\frac{1+S}{2}$ (pour S voisin de 1). Le nombre des atomes d'oxygène dont la polarisation est bien celle qu'indique leur sous-réseau décroît donc en $(1+S)^6$ (pour S voisin de 1), c'est-à-dire six fois plus vite que le nombre d'atomes de fer situés sur les sous-réseaux A_1 et A_3 .

d) La forme désordonnée Q_{II} . — Collongues⁽²⁶⁾ a montré qu'elle se formait par recuit de C à $450^\circ C$. Elle est quadratique, présente un état de cristallisation moins bon que Q_I ; sa structure (fig. 2) peut être décrite à partir des mêmes sous-réseaux que pour Q_I . Mais deux sous-réseaux A_2 et A_3 sont intervertis. Les ions oxygène sont ici aussi ordonnés sur des sous-réseaux quadratiques, mais se distinguent les uns des autres par le fait que l'octaèdre de cations coordinés contient alors 4 atomes d'un type et 2 d'un autre. Les plans successifs d'ions perpendiculaires à l'axe c ont donc des charges globales différentes.

Les paramètres sont difficiles à déterminer avec précision puisque l'état de cristallisation est mauvais. D'autre part, les paramètres sont assez mal définis et présentent une assez grande dispersion suivant les échantillons.

Les formes Q_{II} les mieux ordonnées ont pour paramètre cristallin :

$$\begin{aligned} a &= b = 4,10 \text{ \AA} \\ c &= 4,28 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les intensités des raies de la phase Q_{II} sont en assez bon accord avec les valeurs que l'on peut calculer pour ces raies à partir de la structure proposée par Collongues.

Il apparaît pourtant (pratiquement confondue avec la raie (311) du spinelle $LiFe_5O_8$ quelquefois présent dans les échantillons) une raie d'intensité faible qui ne correspond pas à la structure proposée. Nous pensons que l'on a affaire à un spinelle $LiFe_5O_8$ à cristaux très petits et en relation cristallographique étroite avec Q_{II} . L'analyse thermomagnétique ne nous a pas permis de trancher ce problème, car si l'on a effectivement affaire au spinelle il est en très faible quantité, son ferrimagnétisme est très atténué par l'extrême petite taille des cristaux, enfin cette inter-

férence X disparaît à une température plus basse que celle du point de Curie (620° C) du ferrite LiFe₅O₈.

Parmi les propriétés en liaison avec la structure, citons la résistance à l'hydrolyse de la phase Q_{II} que Mlle Théry (29) a mise en évidence. L'analogie entre la structure de l'alliage AuCu(I) et celle de Q_{II} est intéressante à noter ici car c'est à partir de la résistance de AuCu(I) à la corrosion dans l'acide nitrique que Tammann en 1919 a émis l'hypothèse de phénomènes d'ordre-désordre dans cet alliage.

e) Obtention de la phase Q_{II} pure (32). — Collongues (26) a montré que le recuit à 400° C de la forme désordonnée de LiFeO₂ conduisait à la forme Q_{II}. Les transformations étaient longues et incomplètes à cette température. La forme désordonnée ne disparaissait que si le chauffage avait lieu vers 500-550° C mais alors Q_{II} n'apparaissait qu'intermédiairement en donnant Q_I.

Nous avons pensé que cette lenteur de transformation était peut-être liée à des inhomogénéités entraînant des écarts locaux à la stoechiométrie et une impossibilité à l'ordre de s'établir. Nous avons donc fait subir au ferrite des recuits successifs à 550° C et 700° C, celui à 700° C étant très bref. L'ordre et le désordre s'établissant par des phénomènes de germination croissante produisent, en facilitant la diffusion, une homogénéisation de l'échantillon. Quoi qu'il en soit, après ces cyclages thermiques, la transformation ordre-désordre devient beaucoup plus rapide.

On a obtenu (32) Q_{II} après recuit de trois jours à 350° C alors qu'après 25 jours de recuit à 400° C Collongues (26) avait encore en présence de Q_{II} une forte proportion de désordonné.

Le caractère de germination et croissance de la transformation de C en Q_{II} apparaît sur les diagrammes de rayons X. Les intensités des raies (2, 0, 0) de la phase cubique et (2, 0, 0) + (0, 0, 2) de la phase quadratique permettent de déterminer le degré d'avancement de la réaction. Le pourcentage du produit désordonné transformé à l'instant *t* présente bien la forme caractéristique « en S » des courbes correspondant à la théorie d'Avrami (33). Il y a une période d'incubation où Q_{II} n'apparaît pas. Cette période est sujette à de fortes variations suivant le traitement thermique auquel on a soumis le ferrite pour le désordonner. Par exemple, dans un ferrite qui a été à moitié transformé en un jour à 448° C, on a une période d'incubation de deux heures et, au bout de trois heures et demie, 2 p. 100 environ du produit ont été ordonnés. La largeur des raies de Q_{II} variable d'ailleurs avec la température rendait la détermination du pourcentage des deux phases Q_{II}

(32) M. FAYARD, *C. R.* 1959, **248**, 2214.

(33) M. AVRAMI, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103 ; 1940, **8**, 212 ; 1941, **9**, 177.

et C assez peu précise. La reproductibilité de ces expériences s'est considérablement améliorée à la suite des cyclages thermiques ; elle n'a pas permis d'étudier quantitativement la cinétique C — Q_{II}.

f) Spectre infra-rouge (*). — Nous avons étudié le spectre infra-rouge des diverses formes de LiFeO₂. Dans le domaine du bromure de césium, on obtient pour Q_I une bande d'absorption très forte vers 27,5 μ. La technique utilisée est de placer sur un des faisceaux une faible quantité de poudre mélangée à de la vaseline entre deux lames de CsBr, sur l'autre faisceau on place de la vaseline pure entre les lames de CsBr. Comme on peut le voir sur la figure les formes ordonnées et désordonnées de LiFe₅O₈ présentent aussi des spectres nettement différents.

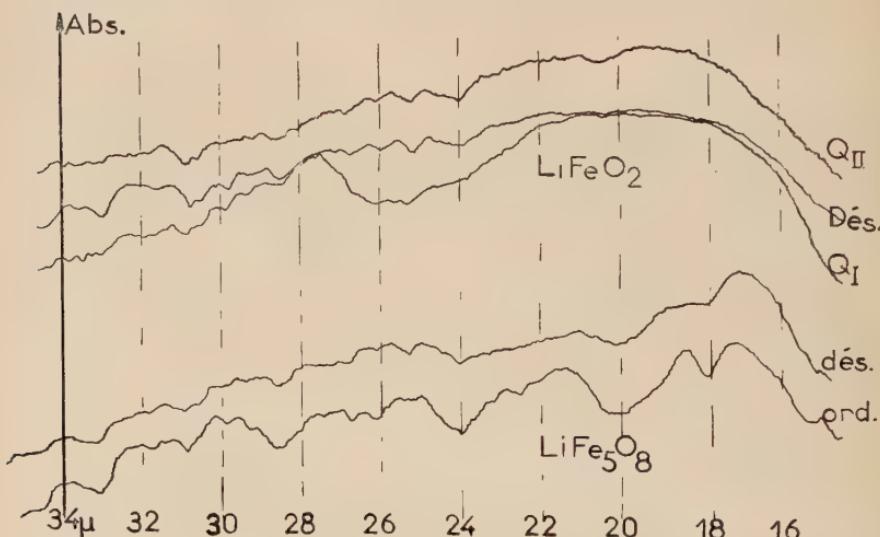


Fig. 3. — Spectres d'absorption infrarouge.

Il semble cependant que l'utilisation de pastilles comprimées de bromure de césium et de la poudre à étudier donnerait des spectres où les bandes seraient plus nettes.

Une étude approfondie des spectres infra-rouges des substances existant sous des formes ordonnées et désordonnées est semble-t-il intéressante. Elle peut conduire à des renseignements sur les symétries locales dans les diverses formes et sur les vibrations propres de deux réseaux très proches l'un de l'autre.

(*) Je remercie M^{le} Quintin, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a mis à notre disposition les spectromètres de son laboratoire.

3^o Écarts à la stœchiométrie.

a) Défaut de lithium. — Si l'on diminue la quantité de lithium dans la préparation de LiFeO₂, on obtient un mélange de LiFeO₂ et LiFe₅O₈. La température critique ne paraît pas changer. On ne note pas non plus de variation dans le paramètre cristallin de LiFeO₂ cubique désordonné. LiFeO₂ n'est pas susceptible — du moins à l'air — d'écart à la stœchiométrie par défaut de lithium. Sous vide au contraire LiFeO₂ conduit par perte de lithium à :

$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{2x}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{O}$,
solution solide de LiFeO₂
et FeO étudiée par
Collongues et Chau-
dron (28).

A basse température LiFeO₂ et LiFe₅O₈ sont en équilibre sous leurs formes ordonnées (fig. 4) et sont tous deux, comme leurs paramètres le montrent, très près de la stœchiométrie. D'autre part, l'ordre n'apparaît pas dans

$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{2x}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{O}$
même pour de très fai-
bles valeurs de x .

Pour des excès de lithium, l'ordre à grande distance disparaît aussi très vite.

Nous avons vu que l'ordre sur les anions varie beaucoup plus vite que celui sur les cations. De même un écart à la stœchiométrie va introduire un désordre sur les cations et perturber plus vite l'ordre des oxygènes polarisés. Si l'un des cations est diminué d'une propor-

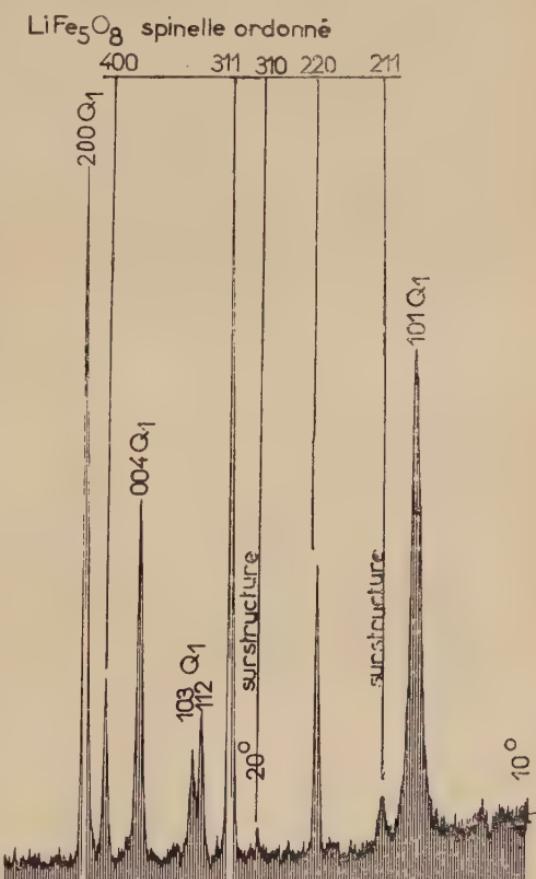


Fig. 4. — Diagramme de rayons X de 10° à 30°θ des oxydes LiFeO₂ et LiFe₅O₈, tous deux ordonnés en équilibre à 550° C.

tion α chaque sous-réseau d'anions est occupé par $(1 - \alpha)^3$ anions polarisés dans le bon sens à supposer que tous les cations en nombre le plus faible ne soient pas dispersés sur les quatre sous-réseaux, c'est-à-dire que l'ordre sur les cations soit maximum.

Il semble donc que l'influence des anions et de l'ordre de leurs dipôles soit très grande dans l'apparition de la forme ordonnée.

Pour les excès de lithium, nous avons montré que la phase désordonnée a un domaine d'existence assez grand.

b) Excès de lithium. — Si l'on met du carbonate de lithium en excès dans le mélange $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ servant à préparer LiFeO_2 , on obtient au lieu d'une poudre rouge une poudre noire. Dès 2 ou 3 p. 100 d'excès de lithium la couleur change nettement.

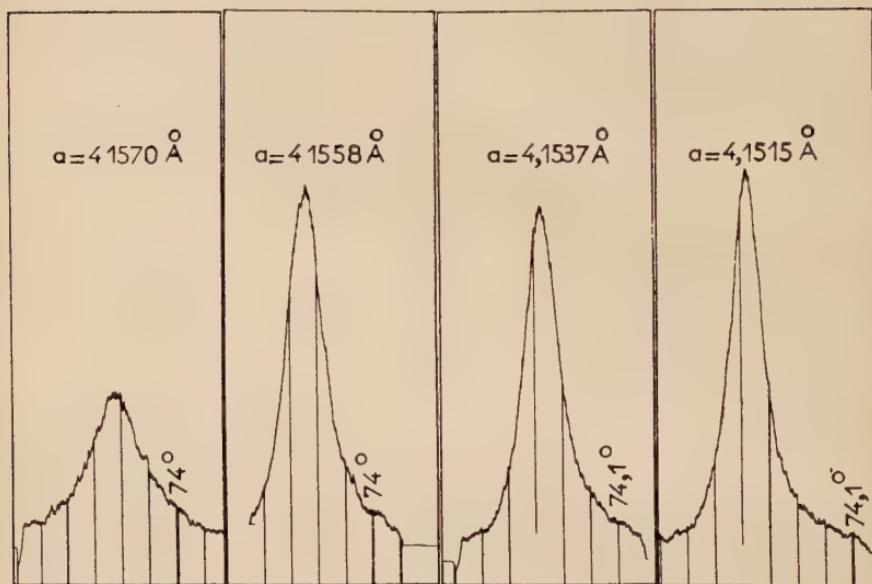


Fig. 5. — Raie (4, 0, 0) de diffraction des rayons X de 4 oxydes LiFeO_2 avec des teneurs croissantes en lithium raie $\text{K}\alpha_1$ du cobalt.

D'autre part, le paramètre cristallin diminue. Ainsi, à la stoechiométrie, le paramètre est de $4,1577 \pm 0,0003$ Å. On a atteint une valeur minimum de $4,1515 \pm 0,0003$ Å (fig. 5).

De forts excès de carbonate de lithium ont été utilisés dans la préparation de ces oxydes riches en lithium qui conservent toujours la structure NaCl . On a utilisé aussi le bioxyde de lithium Li_2O_2 qui n'a pas conduit à des paramètres plus petits. Les échantillons broyés, comprimés, ont été chauffés à des températures allant de 400 à 800° C.

C'est pour les températures les plus basses que les paramètres les plus petits ont été atteints.

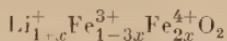
Les échantillons broyés et lavés à l'eau froide ont été analysés.

Le dosage du fer a été effectué par complexométrie, à l'aide de solutions du sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétracétique à un centième de mole par litre, avec l'acide sulfosalicylique comme indicateur coloré, à pH voisin de 2,5 et à une température de 50° C environ.

Le lithium a été dosé par spectrométrie de flamme par comparaison avec des solutions étalons où le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Li}}$ était voisin de 1 (*).

D'autre part le pouvoir oxydant a été mesuré en dissolvant le produit par l'acide sulfurique dilué en présence de sel de Mohr. Le pouvoir réducteur résiduel de la solution était alors déterminé à l'aide d'une solution titrée de sulfate cérique.

Les résultats de ces analyses sont compatibles avec la formule générale :

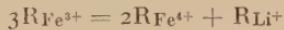


où x atteint au maximum la valeur de 7 p. 100 environ.

La précision de la détermination de x est évidemment assez mauvaise d'autant plus que la quantité de fer tétravalent est faible.

Le fer tétravalent a déjà été mis en évidence dans les oxydes. Scholder par exemple a récemment étudié le composé BaFeO₃, isomorphe de BaTiO₃. Scholder et coll. (³⁴) signalent aussi que Li₂FeO₃ a été préparé par action de la lithine anhydre en fort excès sur K₂FeO₄. Ils n'indiquent pas si la poudre noire, très facilement décomposée par l'eau, qu'ils ont obtenue est cristallisée ou non. L'instabilité du composé Li₂FeO₃ en présence d'eau explique la faible valeur de x que nous avons obtenue.

La faible variation de paramètre indique d'autre part que les rayons ioniques des fers ³⁺, ⁴⁺ et du lithium satisfont à peu près à la relation :



ce qui entraîne pour le rayon de l'ion lithium une valeur sans doute un peu plus grande que pour le fer trivalent.

Les composés Li _{x} Fe_{1- x} O cristallisent dans le système NaCl, pour $0 < x < 0,6$, avec des conditions de stabilité assez différentes (atmosphère). Les autres métaux de transition au contraire présentent des écarts à la symétrie cubique pour des valeurs de x dépassant 0,3. LiFeO₂ est le seul des composés LiMeO₂ avec Me = Co, Ni, Mn à être cubique. Les contraintes élastiques dues à la différence des tailles des ions Me³⁺

(*) Je remercie M. Chatelet, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu mettre à ma disposition son spectromètre.

(³⁴) R. SCHOLDER, K. KINDERVATER et W. ZEISS, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1956, 283, 338.

et Li^+ entraînent la formation de composés rhomboédriques (Co, Ni) ou orthorhombiques (Mn).

c) Mesures de résistivité. — La possibilité d'avoir dans les mêmes sites cristallins des ions de transition de valence différente nous a amené à vérifier les propriétés de semi-conducteur de LiFeO_2 .

Elles ont été faites en courant alternatif 50 ou 1 000 périodes à l'aide d'un pont de Wheatstone.

La poudre est comprimée en forme de cube. Sur deux faces opposées, on a mis dans la poudre deux fils de platine. Après un premier frittage

assez léger, on dégage les extrémités des deux fils de platine et on fritte l'échantillon à 850°C . Ces deux fils de platine sont alors soudés à deux autres fils de platine qui sont eux-mêmes reliés au pont de mesure. L'échantillon est placé dans un four dont la température est constante à un degré près.

La géométrie de l'échantillon est assez mal connue ; on n'obtient donc qu'un ordre de grandeur de la résistivité. Mais d'autre part, la dispersion des résultats sur les mesures de résistivité de poudres a montré que la résistance dépend beaucoup de l'état de frittage. La volatilité du lithium empêche des traitements thermiques prolongés. La valeur trouvée

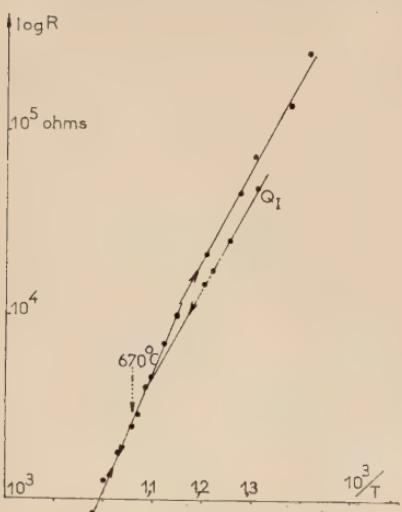


Fig. 6. — Résistivité d'un échantillon LiFeO_2 .

pour les énergies d'activation n'est pas modifiée par ces conditions expérimentales.

Les résultats de Kato (27) donnent des énergies d'activation assez dispersées et variables très fortement avec la température. Il utilise d'ailleurs un courant continu qui, par électrolyse du composé dépose du lithium à la cathode, d'où une modification possible de l'échantillon.

La courbe de la figure 6 montre que, pour des températures de 400 à 800°C , l'énergie d'activation est de 1,1 eV pour Q_1 avec pour la forme désordonnée une légère augmentation. Ces valeurs sont bien reproducibles pour les échantillons stoechiométriques. Les variations de résistivité et de l'énergie d'activation ne sont pas assez grandes pour que l'on puisse étudier ainsi la transformation ordre-désordre.

Dans le cas d'un excès de lithium, les résistivités diminuent. La

courbe I de la figure 7 est relative à un échantillon pratiquement stoechiométrique ; la courbe II correspond à un échantillon sensiblement plus riche en lithium (paramètre cristallin inférieur de 1,5 à 2.10⁻³ Å). Nous avons pris dans ce cas une représentation logarithmique de la loi $R = R_0 T^{q/kT}$ proposée par Heikes et Johnston⁽³⁵⁾ pour Li_xMe_{1-x}O bien que l'intervalle de température ne soit pas assez grand pour que

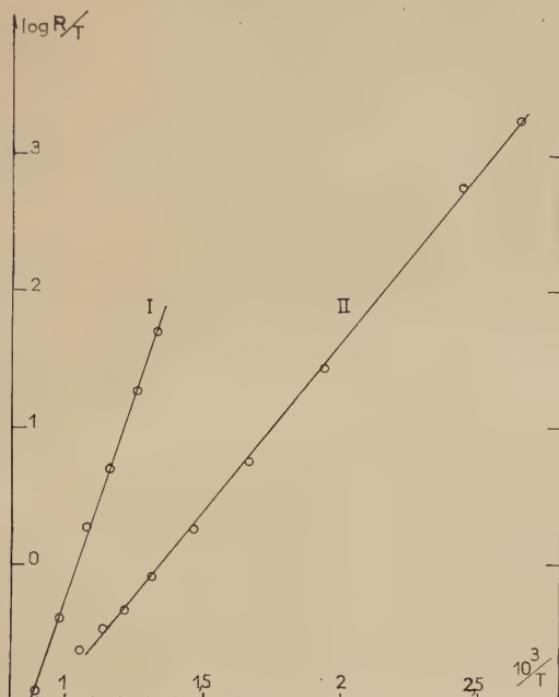


Fig. 7. — Résistivité de deux oxydes Li_{1+x}Fe_{1-x}O₂. La courbe I correspond à un oxyde moins riche en lithium que II. Les paramètres sont 4,157 et 4,155 Å respectivement.

l'une des deux lois ne soit pas linéaire en coordonnées semi-logarithmiques. On obtient pour I, 1,2 eV et pour II, 0,5 eV comme énergie d'activation.

Ainsi, dans le cas où l'on introduit du lithium en excès on constate, comme dans le cas de NiO⁽³⁶⁾, deux phénomènes :

- a) la résistivité décroît ;
- b) l'énergie d'activation du phénomène de conductibilité décroît.

⁽³⁵⁾ R. R. HEIKES et W. D. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 582.

⁽³⁶⁾ E. J. W. VERWEY, P. W. HAALJMAN, F. C. ROMEIJN et G. W. VAN OOSTERHOUT, *Philips Res. Repts.*, 1950, **5**, 173.

Ceci, comme la diminution du paramètre et la couleur des échantillons, est une des manifestations de la présence d'ions fer de valence plus élevée et LiFeO_2 est donc un composé semi-conducteur où la valence des ions fer est contrôlable par la quantité de lithium qu'on y introduit. Il n'est pas impossible que la conductibilité électrolytique trouvée par Kato joue un rôle aux températures élevées et que la branche rectiligne des courbes de la figure 6 au-dessus de 670°C corresponde à la diffusion des ions Li. Notons d'ailleurs à ce propos que les mesures de conductibilité sur les oxydes $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}$ (35) (36) (37) sont faites à des températures inférieures à 500°C si bien que la diffusion du lithium ne joue aucun rôle. Cependant, la diffusion du lithium à haute température dans ces composés est facile comme le montre la volatilité de ce cation dans les traitements thermiques prolongés.

4^o Transformations des diverses phases de LiFeO_2 .

a) La monotropie $\text{Q}_{\text{II}} \longrightarrow \text{Q}_{\text{I}}$: une transformation continue. — Une fois la phase Q_{II} préparée pure, nous avons constaté qu'elle se transformait en Q_{I} et ceci à toute température où nous étions capable de préparer Q_{II} .

L'allure de la transformation dépend de la température.

À 550°C il a pu sembler au premier abord que Q_{I} se formait à partir de Q_{II} suivant le processus du changement de phase classique et qu'aux rayons X, on voit disparaître « sur place » les interférences de Q_{II} et apparaître les raies de Q_{I} .

À 400°C , au contraire, on voit facilement qu'on a affaire à un processus continu. Considérons les raies (200) et (002) (indexées par rapport à la maille pseudocubique). Leur intervalle $\Delta\theta$ est d'environ $1^{\circ}10$ pour Q_{II} et $2^{\circ}09$ pour Q_{I} . Nous constatons qu'il est à peu près impossible d'obtenir Q_{II} pur avec un intervalle $\Delta\theta$ égal à $1^{\circ}10$. Dès qu'elle est formée, la phase Q_{II} se transforme de telle sorte que $\Delta\theta$ (c'est-à-dire c/a) augmente. Et, lorsque la phase désordonnée a disparu, les raies de Q_{I} sont légèrement élargies et $\Delta\theta$ est passé de $1^{\circ}10$ à un peu moins de $1^{\circ}20$.

Pour des recuits plus prolongés $\Delta\theta$ augmente et les raies de diffraction s'élargissent. Enfin, au bout d'un temps assez long les raies s'affinent à nouveau en se séparant, et l'on obtient la phase Q_{I} . Les raies de surstructure de Q_{II} disparaissent et celles de Q_{I} apparaissent graduellement.

b) Formes intermédiaires entre Q_{II} et Q_{I} . — On obtient ainsi des phases intermédiaires entre Q_{I} et Q_{II} . Il ne peut s'agir de mélanges

(37) S. VAN HOUTEN, *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **17**, 7.

de Q_I et Q_{II} en proportions variables car les raies (002) et (200) se séparentaient. D'autre part, l'intensité des raies de surstructure ne varie pas, même approximativement, de façon linéaire comme dans le cas d'un mélange. On arrive à obtenir des phases quadratiques avec $\Delta\theta$ voisin de 1°50 où les raies de surstructure appartenant à Q_{II} et Q_I existent en même temps avec des intensités très faibles (fig. 8).

Nous pouvons calculer l'intensité des raies de diffraction des phases intermédiaires. Les sous-réseaux A₁ et A₄ sont occupés respectivement par des atomes de fer et de lithium. Par une phase intermédiaire le sous-réseau A₃ est occupé par N(1 - α) atomes de fer et N α atomes de lithium et le sous-réseau A₂ par N α atomes de fer et N(1 - α) atomes de lithium. Pour $\alpha = 0$, on a Q_I et pour $\alpha = 1$, on a Q_{II}. Supposons que les atomes de fer et lithium soient disposés statistiquement sur les sites A₂ et A₃. Nous nous bornons à évaluer les raies de surstructure relatives aux cations. Les positions cristallographiques et les facteurs de diffusion des atomes qui s'y trouvent sont :

$$\begin{aligned}A_1 (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) &: f_{\text{Fe}} \\A_2 (0, 1/2, 1/2) (1/2, 1/2, 0) &: \alpha f_{\text{Fe}} + (1 - \alpha) f_{\text{Li}} \\A_3 (0, 1/2, 1/4) (1/2, 0, 3/4) &: (1 - \alpha) f_{\text{Fe}} + \alpha f_{\text{Li}} \\A_4 (1/2, 0, 1/4) (0, 1/2, 3/4) &: f_{\text{Li}}.\end{aligned}$$

Le facteur de structure $F(h) = \sum f_i \exp. 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}$ peut s'évaluer directement en constatant que les sous-réseaux A₁ et A₄ sont constitués par (1 - α) + α atomes de fer et (1 - α) + α atomes de lithium. On voit qu'on a un facteur de structure

$$F_{hkl} = (1 - \alpha) F_{hkl}(Q_I) + \alpha F_{hkl}(Q_{II})$$

$F_{hkl}(Q_I)$ est le facteur de structure relatif à Q_I seul et $F_{hkl}(Q_{II})$ est le facteur de structure relatif à Q_{II} seul.

L'intensité I d'une raie de diffraction que l'on retrouve dans Q_I avec l'intensité I₀ a pour valeur :

$$I = (1 - \alpha)^2 I_0$$

I₀ étant l'intensité dans Q_I.

De même, une raie de surstructure existant dans Q_{II} avec une intensité I'₀ aura dans la phase intermédiaire une intensité :

$$I' = \alpha^2 I'_0.$$

Pour $\alpha = 0,5$ par exemple on voit que les raies de surstructure relatives aux deux formes Q_I et Q_{II} ont leurs intensités réduites au 1/4 de leur valeur au lieu de 1/2 dans le cas d'un mélange équimoléculaire. Pour peu que l'ordre sur A₂ et A₃ ne soit pas parfait, l'intensité des raies

de surstructure peut diminuer encore plus. C'est ce que l'on constate sur la figure 8.

La dissymétrie des raies $(0, 0, 2)$ et $(2, 0, 0)$ montre d'autre part que ces phases intermédiaires entre Q_I et Q_{II} ne sont pas très homogènes. Ceci semble dû à la façon même dont on les obtient : dès le début

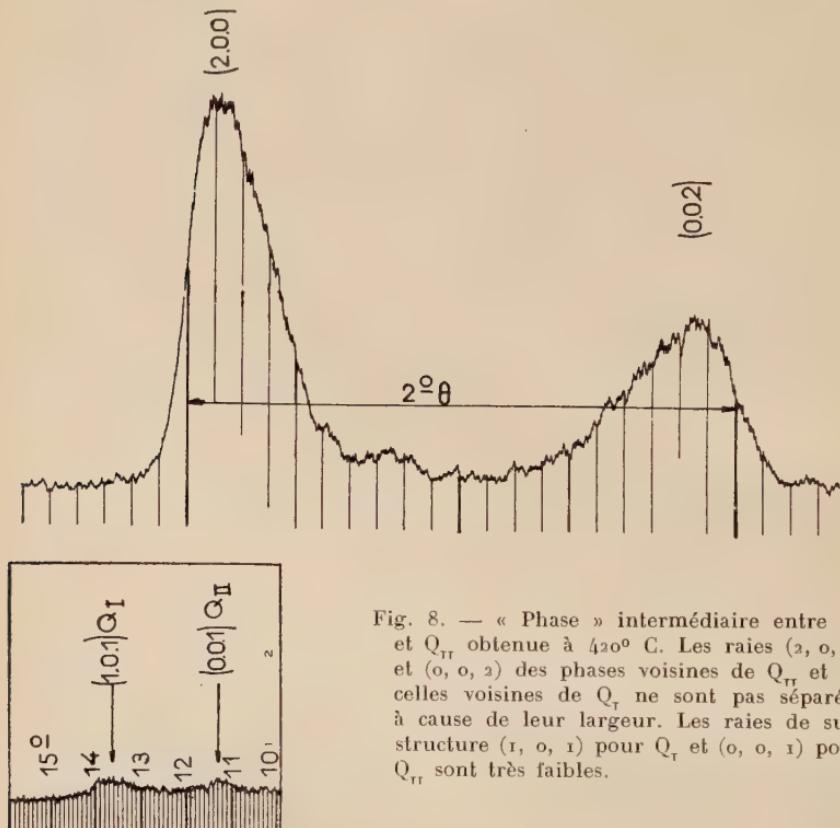


Fig. 8. — « Phase » intermédiaire entre Q_I et Q_{II} obtenue à 420°C . Les raies $(2, 0, 0)$ et $(0, 0, 2)$ des phases voisines de Q_{II} et de celles voisines de Q_I ne sont pas séparées à cause de leur largeur. Les raies de surstructure $(1, 0, 1)$ pour Q_I et $(0, 0, 1)$ pour Q_{II} sont très faibles.

de sa formation aux dépens de C , Q_{II} commence à se transformer en Q et les dernières quantités de Q_{II} formées seront mélangées à d'autres déjà partiellement transformées.

Enfin, en examinant plus attentivement les transformations se produisant vers 550°C , on voit que leur nature est la même qu'à 400°C . Il apparaît cependant une variation rapide, voire une discontinuité, dans les formes intermédiaires, à partir de $\Delta\theta = 1^\circ 35$ environ. On constate alors que les raies de diffraction X $(2, 0, 0)$ et $(0, 0, 2)$ de formes voisines de Q_I apparaissent pour une valeur de $\Delta\theta$ voisine de $1^\circ 85$. Ces raies sont séparées de celles de la phase voisine de Q_{II} d'une façon

analogue à ce que l'on voit sur la figure 9. Le doublet dont $\Delta\theta$ est de $1^{\circ}35$ s'affaiblit et disparaît alors que celui qui est voisin de Q_I devient plus intense. On a donc 2 processus continus correspondant à des variations de $\Delta\theta$ de $1^{\circ}10$ à $1^{\circ}35$ et de $1^{\circ}85$ à $2^{\circ}10$. Pour les valeurs de $\Delta\theta$ comprises entre $1^{\circ}35$ et $1^{\circ}85$, nous avons un processus beaucoup plus rapide. Nous pouvons supposer que les transformations continues

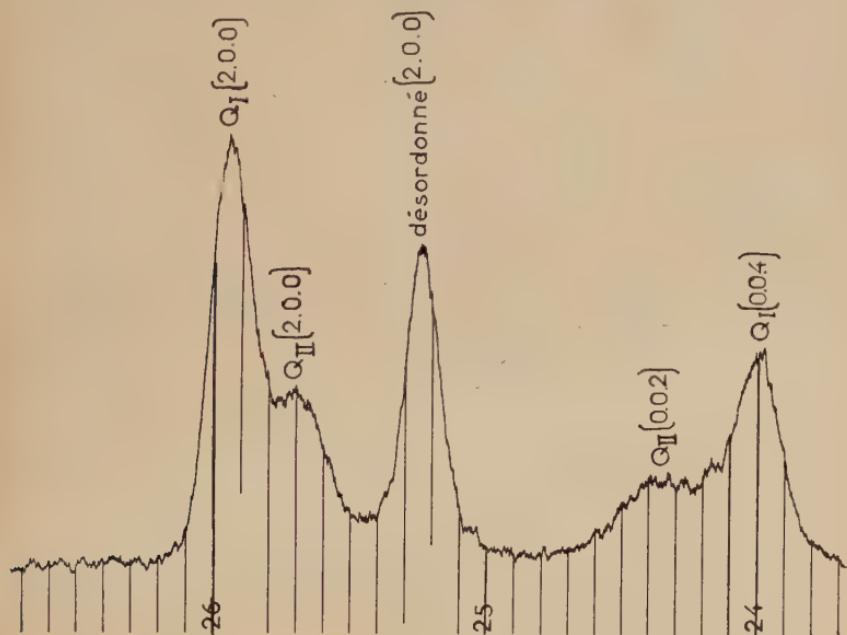


Fig. 9. — Spectre de diffraction X d'une phase Q_{tr} recuite 5 minutes à 580° C. On constate, d'une part, une transformation $Q_{tr} \rightarrow Q_I$ où les raies relatives aux phases voisines de Q_I se séparent de celles voisines de Q_{tr} , d'autre part, l'apparition de la phase désordonnée.

ont été brutalement accélérées sans que la nature de la transformation ait été modifiée. Ou bien nous pouvons aussi émettre l'hypothèse que la transformation devient discontinue.

Il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses. L'asymétrie et la largeur des raies $(2, 0, 0)$ et $(0, 0, 2)$ des formes intermédiaires comme celle de la figure 8 nous semblent dues aussi à cette «accélération» dans le domaine des $\Delta\theta$ de $1^{\circ}40$ à $1^{\circ}80$. D'autres diagrammes de formes intermédiaires entre Q_{II} et Q_I ont été publiés dans la référence (32).

c) Cinétique $Q_{II} \rightarrow Q_I$. — Il était assez difficile de mesurer avec précision au diffractomètre les intensités des raies de surstructure car ces dernières, du moins les plus intenses, se trouvent à des angles

de Bragg θ assez faibles (avec le rayonnement $K\alpha$ du cobalt 11° et 14° pour Q_{II} et Q_I). D'autre part, l'état de cristallisation des phases intermédiaires est mauvais.

Nous avons vérifié cependant que l'intensité des raies de surstructure de Q_{II} diminuait lorsque l'écart $\Delta\theta$ entre les angles de Bragg des raies $(2, 0, 0)$ et $(0, 0, 2)$ augmentait. Nous avons donc mesuré le rapport :

$$\frac{I(1, 0, 0)}{I(2, 0, 0) + I(0, 0, 2)} \quad (\text{voir tableau I})$$

TABLEAU I

$\frac{I(1, 0, 0)}{I(2, 0, 0) + I(0, 0, 2)}$	0,73	0,64	0,64	0,61	0,54	0,57	0,56	0,58	0,43
$\Delta\theta^\circ$	1,15	1,228	1,245	1,252	1,27	1,285	1,305	1,31	1,365

La méthode utilisée est le comptage de l'intensité des rayons X arrivés sur la fente du compteur pendant le balayage de la raie à une vitesse de 10/30 minutes. Le fond continu est évalué par comptage pour deux positions fixes du compteur avant et après la raie. On extrapole alors linéairement.

Pour $\Delta\theta = 1^{\circ}15$, on a utilisé la planimétrie des raies enregistrées afin d'éliminer l'intensité de la raie $(2, 0, 0)$ de la phase désordonnée non encore transformée.

On voit sur le tableau I que le rapport $\frac{I(1, 0, 0)}{I(2, 0, 0) + I(0, 0, 2)}$ diminue lorsque $\Delta\theta$ augmente. Ce rapport est en liaison avec le paramètre d'ordre à grande distance. Sans qu'il soit possible vu le manque de précision des mesures de déterminer en valeur absolue le paramètre d'ordre (*), on peut en déduire que l'ordre de la phase Q_{II} est maximum lors de l'apparition de cette phase aux dépens de C. Ainsi la différence $\Delta\theta$ des angles de Bragg des raies $(2, 0, 0)$ et $(0, 0, 2)$ caractérise une phase Q_{II} et mesure le degré d'avancement de la transformation continue $Q_{II} \rightarrow Q_I$. Nous avons donc mesuré la variation de $\Delta\theta$ en fonction du temps.

Dès les premières expériences une totale absence de reproductibilité empêchait de tirer la moindre conclusion des résultats.

La transformation se montrait très sensible à la composition chimique et à « l'histoire » thermique de l'échantillon. Pour contrôler ces facteurs,

(*) Dans l'hypothèse exposée au paragraphe précédent, il faudrait 2 paramètres d'ordre à grande distance pour caractériser une phase intermédiaire entre Q_{II} et Q_I .

nous avons préparé une grande quantité d'oxydes LiFeO₂ en utilisant une cinquantaine de grammes d'oxyde ferrique. Le mélange avec Li₂CO₃ était effectué dans un malaxeur en agate. Après réaction des produits à 560° C, on a fait subir au ferrite une dizaine de cyclages thermiques : 480° C pour obtenir l'ordre et 700° C pour désordonner l'oxyde.

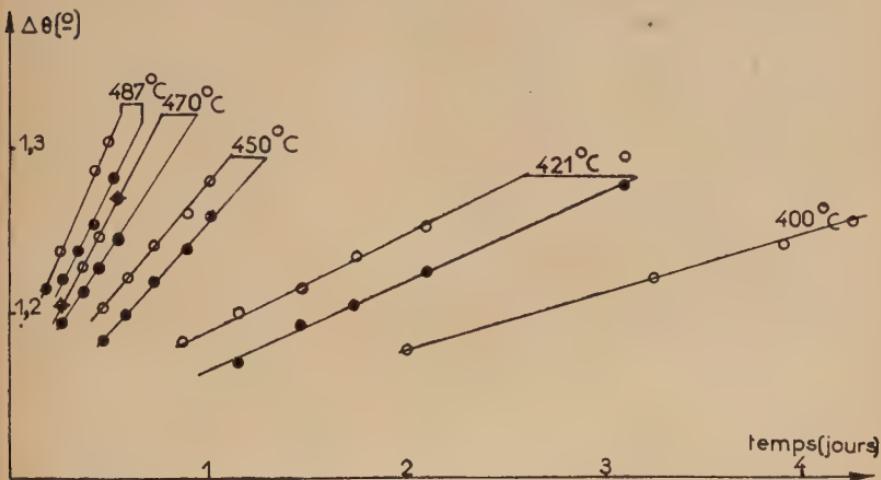
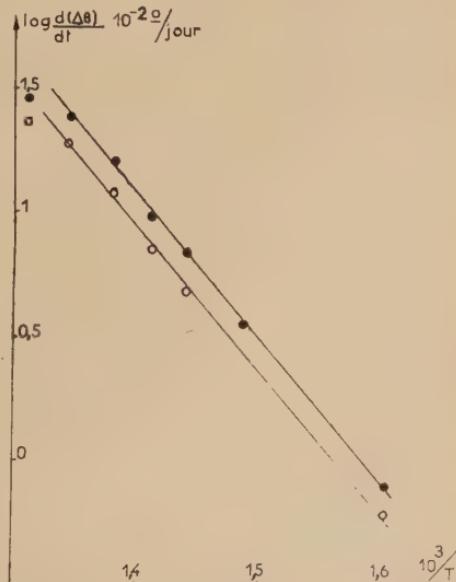


Fig. 10. — Variation de la différence $\Delta\theta$ entre les angles de Bragg des raies (0, 0, 2) et (2, 0, 0).

○ échantillons désordonnés à 740° C ; ● échantillons désordonnés à 850° C.

Fig. 11. — Variation du logarithme de la vitesse de transformation en fonction de $\frac{1}{T}$.

● désordre obtenu à 740° C ; ○ désordre obtenu à 850° C.



Enfin, la moitié de l'oxyde obtenu était désordonné à 740° C, l'autre moitié à 850° C.

Ces échantillons étaient ensuite soumis dans le même four et pendant le même temps à des traitements isothermes entre 350 et 480° C. Les angles $\Delta\theta$ sont mesurés (pour les deux familles d'échantillons) en fonction du temps de recuit. Les oxydes désordonnés à 850° C ont des vitesses de variation de $\Delta\theta$ plus faibles que ceux qui ont été désordonnés à 740° C (fig. 10 et 11).

Mais le logarithme des vitesses en fonction de $1/T$ (fig. 11) conduit à

une énergie d'activation qui est dans les deux cas de l'ordre de 1,1 eV.

Nous avons préparé une troisième série d'échantillons qui a conduit à une énergie d'activation identique.

L'étude cinétique ainsi faite n'a de signification que si la phase voisine de Q_{II} dont on étudie la transformation est bien caractérisée par la grandeur $\Delta\theta$, ce que nous avons vérifié plus haut. Mais dans ce cas l'énergie d'activation est aussi celle de toute autre grandeur caractérisant cette phase, par exemple le paramètre d'ordre S .

On a en effet :

$$\Delta\theta = f(S)$$

et :

$$\frac{d(\Delta\theta)}{dt} = \frac{df}{dS} \cdot \frac{dS}{dt}.$$

Les logarithmes des dérivés de $\Delta\theta$ et de S par rapport au temps ne diffèrent donc que par une constante $\log \frac{df}{dS}$ à condition, bien sûr, que la

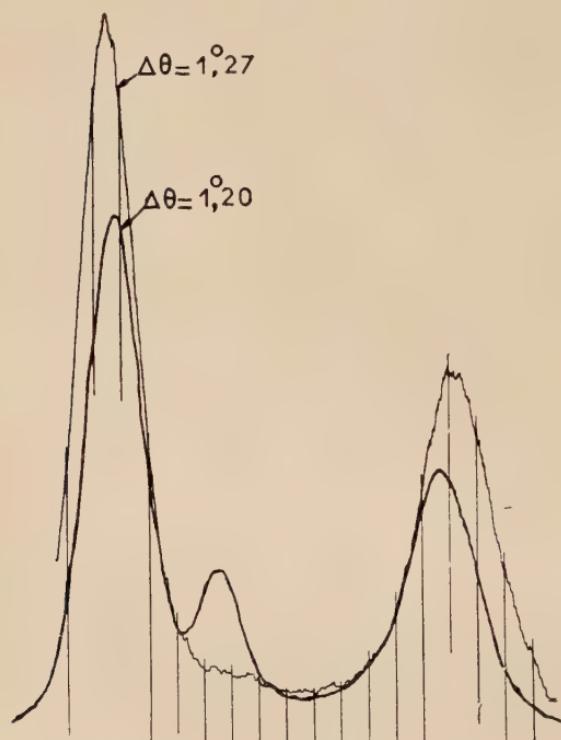


Fig. 12. — Doublets (2, 0, 0) et (0, 0, 2) de deux échantillons recuits à 470° C. Ils correspondent aux deux points extrêmes de l'isotherme 470° de la figure 10.

cinétique soit faite sur un intervalle $\Delta\theta$ petit, c'est-à-dire pour une faible variation de S.

Enfin, nous avons essayé d'étudier la cinétique de la transformation $Q_{II} \rightarrow Q$ à un autre degré d'avancement. Nous n'avons pu obtenir

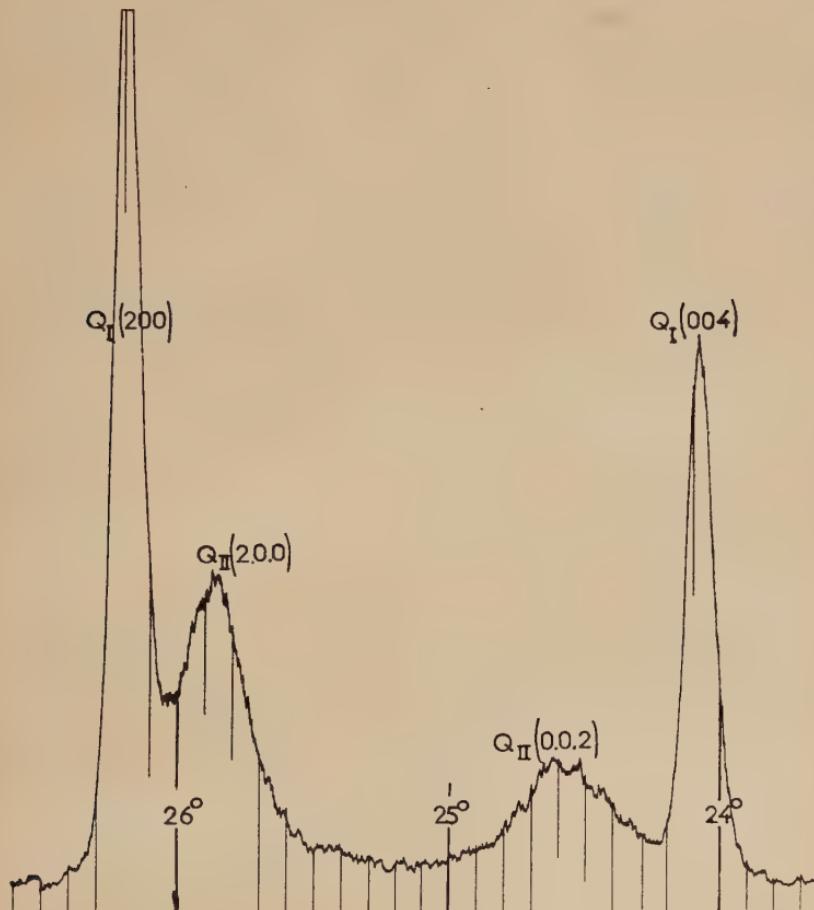


Fig. 13. — Enregistrement des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2) des deux phases Q_{II} et Q_I obtenues après recuit à 400° C d'un mélange où Q_I et C coexistent sans transformation à 650° C.

de résultats suffisamment précis. Il est impossible, vu la largeur des raies de se placer à des valeurs de $\Delta\theta$ voisines de 1°50. Plusieurs essais dans le domaine $\Delta\theta$ voisin de 1°90 n'ont pas abouti. En effet, les échantillons arrivés à ce stade, dans des conditions, semblait-il, identiques, présentaient une dispersion sur leurs propriétés trop grande pour

qu'on puisse les étudier en obtenant une reproductibilité satisfaisante. Les résultats — assez imprécis — obtenus conduisent pourtant à une énergie d'activation nettement plus grande que 1,1 eV.

Le passage de Q_I à Q_{II} correspond à l'échange des populations des sous-réseaux A_2 et A_3 . Dans les formes intermédiaires les cations sont répartis de façon plus ou moins statistique sur ces deux sous-réseaux. L'échange de deux cations situés en A_2 et A_3 peut se faire sans intervention de lacune par rotation d'un triangle de cations. Sur la figure 2, on peut voir que le triangle (3, 2, 4) de Q_I par rotation dans le sens 3, 2, 4 conduit à la disposition des cations dans Q_{II} , à savoir deux lithium en 3 et 4 et un fer en 2. La variation de l'énergie d'activation du début à la fin de la transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ pourrait donc être liée à la variation de la barrière d'énergie qui s'oppose à la rotation d'un triangle de cations dans les deux formes Q_{II} et Q_I .

Ces rotations se produiraient dans les plans (1, 1, 1). Les variations des distances interréticulaires (1, 1, 1) sont extrêmement faibles d'une phase à l'autre : la raie (1, 1, 1) reste fine dans les transformations $C \rightarrow Q_{II} \rightarrow Q_I$ et seule la raie (2, 2, 2) est résolue dans les mélanges C, Q_I . Cette propriété, liée à la constance du rayon moyen des cations et à la très faible différence des rayons du fer et du lithium, est favorable à ce type de diffusion.

d) Température de transition $Q_{II} \rightleftharpoons C$. — A des températures supérieures à 480° C, la cinétique devient très difficile à étudier quantitativement. En effet, les temps de recuit deviennent assez courts par rapport au temps que met un échantillon à se mettre à la température du four car les poudres comprimées conduisent mal la chaleur. Enfin dans les cinétiques exposées, les recuits isothermes sont faits sur C qui se transforme en Q_{II} . A partir de 500° C, un élargissement des raies de Q_{II} montre que la cinétique $Q_{II} \rightarrow Q_I$ devient rapide par rapport à la transformation $C \rightarrow Q_{II}$.

Les essais de mesure de $\Delta\theta$ effectués sur des échantillons Q_{II} préparés à 400° C n'ont pas donné de résultats satisfaisants du point de vue de la reproductibilité à des températures supérieures à 500° C.

Si Q_{II} est placé à des températures de l'ordre de 580° C on obtient à la fois Q_I et C dans deux transformations simultanées, l'une discontinue qui conduit à la forme désordonnée, l'autre continue qui donne Q_I (fig. 9).

Si Q_{II} est placé dans un four à plus de 600° C, on obtient C pur. Il apparaît donc que la température de 580° C est la température de transition $Q_{II} \rightleftharpoons C$.

Il semble donc que Kato (38) ait confondu les températures de transition de Q_I et de Q_{II} .

(38) E. KATO, *J. Chem. Soc. (Japon)*, 1959, 32, 631.

e) Coexistence de C et Q_I. — Les deux phases Q_I et C ainsi obtenues vers 580° C coexistent ensuite pendant un traitement thermique plus prolongé. Entre 580 et 670° C, les phases désordonnées et Q_I peuvent ainsi « être en équilibre » en proportions variables pendant plusieurs mois. Nous avons peut-être dans ce cas l'exemple de la coexistence de 2 phases au sens précisé par Ubbelhode (39) : il faut tenir compte de l'augmentation d'énergie libre due aux tensions et aux énergies superficielles dans la formation d'un germe de Q_I dans C. Ces germes ayant ainsi une énergie libre trop élevée par rapport à C ne peuvent se former.

Nous avons donc affaire à une transformation possible (au sens thermodynamique) qui ne se produit pas à cause des contraintes créées par cette transformation. Ainsi, d'une part, Kato (27) trouve bien par analyse thermique une absorption de chaleur dans la transformation Q_I → C ; d'autre part, la dilatométrie montre que l'on n'a pas de réversibilité de cette transformation, alors que pour LiFe₅O₈ on a des courbes dilatométriques où l'hystérésis devient à peu près négligeable si les vitesses de chauffage et de refroidissement sont assez lentes.

f) Apparition de l'ordre dans le système LiFeO₂. — Pour des températures comprises entre 670 et 580° C, les phases Q_I et C ne se transforment pas. D'autre part, la forme désordonnée C donne par chauffage au-dessous de 580° C la forme Q_{II} transitoire puis Q_I. Ainsi la transformation C → Q_I ne se produit pas directement ; il faut passer par l'intermédiaire de Q_{II}.

Cette transformation ne se produit pas même lorsque C est en présence de Q_I déjà formé. Si nous avons les deux phases C et Q_I coexistant à 650° C, un chauffage à 400° C laisse Q_I inchangé et C se transforme alors en Q_{II} ; on a alors un mélange Q_I + Q_{II}. On peut voir sur la figure 13 que les raies (2, 0, 0) et (0, 0, 4) de Q_I sont fines et que leur intervalle $\Delta\theta$ correspond à une forme bien ordonnée contrairement aux raies analogues de la figure 9. Ceci est en bon accord avec les considérations précédentes sur les contraintes créées par l'apparition des germes ordonnés. Q_{II} provoque certainement dans la matrice désordonnée des tensions plus faibles que Q_I ; ses paramètres cristallins *c* et *a* sont en effet beaucoup plus voisins du paramètre *a*₀ de la forme désordonnée. Nous verrons une autre explication basée sur les énergies électrostatiques.

Signalons que l'étude du diagramme d'équilibre du système Li₂O — Fe₂O₃ au voisinage de la composition équimoléculaire que nous avions entreprise tout d'abord perd sa signification en raison des phénomènes de coexistence que nous venons d'exposer.

(39) UBBELHODE, X^e Conseil de Chimie Solvay, 1956, 178.

5^o Remarques sur la stabilité des diverses formes.

Nous avons déjà signalé dans l'introduction les effets énergétiques importants calculés par de Boer et coll. (¹⁹) dans le cas de LiFe₅O₈ et par Bertaut (⁹) dans le cas de la pyrrhotine Fe₇S₈. Nous pouvons obtenir une évaluation de l'énergie électrostatique grâce à la méthode classique d'Ewald ou celle, plus pratique, de Bertaut (²²).

Ce dernier donne pour l'énergie électrostatique du cristal rapportée à une maille :

$$W = \frac{18\pi R^2}{V} \sum_h |F(h)|^2 \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} - \frac{3}{5R} \sum_i q_i^2$$

V est le volume de la maille,

R la plus courte distance séparant 2 ions,

$F(h)$ est une expression analogue au facteur de structure utilisé en cristallographie $= \sum_j q_j \exp 2\pi i h \cdot r_j$,

où h est un vecteur de l'espace réciproque et q_j la charge de l'ion ; α est égal à $2\pi Rh$.

La première somme se fait sur tous les points de l'espace réciproque, la deuxième sur une maille.

Les ions sont supposés sphériques et n'empiétant pas les uns sur les autres.

En première approximation, nous supposons que Q_I a un rapport $\frac{c}{a}$ égal à 2 et Q_{II} égal à 1. Nous négligeons aussi les variations de volume. La différence des énergies des phases Q_I et C (rapportée à une maille de rapport $\frac{c}{a} = 2$), W_{St} énergie de stabilisation s'écrit :

$$W_{St} = \frac{9\pi}{16a} \left[\sum_{h(\text{dés.})} |F(h)|^2 \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} - \sum_{h(Q_I)} |F(h)|^2 \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} \right] - \frac{12}{5a} \left[\sum_{(\text{dés.})} q_i^2 - \sum_{(Q_I)} q_i^2 \right].$$

Dans le premier crochet, les expressions relatives aux « raies fondamentales » (dans ce cas (1, 1, 1) (3, 1, 1) (3, 3, 1), etc., du système cubique à faces centrées) disparaissent. Il ne reste plus que les expressions relatives aux « raies de surstructure » de Q_I (1, 0, 1) (1, 0, 3) (1, 2, 1) (1, 2, 3) et (1, 0, 5) (3, 0, 1), etc.

Dans le deuxième crochet, les sommes des carrés relatifs aux oxygènes disparaissent et, en appelant q la charge moyenne égale à 2 charges élémentaires, on a :

$$\sum_{\text{dés.}} q_i^2 - \sum_{Q_I} q_i^2 = 8q^2 - 4 \cdot \frac{9}{4} q^2 - 4 \cdot \frac{q^2}{4} = -2q^2.$$

On obtient donc :

$$W_{St} = \frac{9\pi}{16a} \sum_{\substack{Q_I \\ (\text{surstructure})}} |F(h)|^2 \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} = \frac{24}{5} \frac{q^2}{a}$$

or, $F(h) = 2q(I \pm i)$ pour les raies de surstructure, d'où :

$$|F(h)|^2 = 8q^2.$$

Soit en appelant p le facteur de multiplicité d'une famille de plans h :

$$W_{St} = \frac{q^2}{a} \left[-\frac{25}{4} + \frac{9\pi}{2} \sum_h p \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} \right].$$

La sommation sur 5 raies donne :

$W_{St} = \frac{q^2}{a} \times 3,57$ (énergie rapportée à la maille quadratique $\frac{c}{a} = 2$),
soit pour la maille cubique : $1,78 \frac{q^2}{a}$.

Si nous réalisons le même calcul pour Q_{II} , nous trouvons pour une maille cubique $2,08 \frac{q^2}{a}$. L'énergie totale de la maille désordonnée cubique est $13,99 \frac{q^2}{a}$ (calculée aussi avec 5 « raies »).

Deux constatations immédiates : d'une part les énergies des formes ordonnées diffèrent de celle de la forme désordonnée de quantités considérables : 25 à 30 eV pour une maille ou 300 kcal, environ pour une mole LiFeO₂ (l'énergie de la forme totalement désordonnée étant de 1 100 kcal). D'autre part, l'énergie de la forme Q_{II} est inférieure à celle de la forme Q_I . Les différences sont suffisantes pour que l'on puisse affirmer qu'en affinant le calcul on ne changerait pas cet ordre.

Remarquons d'ailleurs que tenir compte des vraies valeurs de c et a dans Q_{II} et Q_I au lieu de les considérer comme « cubiques » serait une correction analogue à celle qui tiendrait compte des variations de volume. Or, la racine cubique des volumes varie très peu : nos mesures de rayons X nous donnent (en accord avec les résultats de dilatométrie de Kato) pour la forme $Q_I \sqrt[3]{\frac{V}{2}} = 4,152 \text{ \AA}$, arête de la maille cubique équivalente. Pour Q_{II} , on peut évaluer la variation de volume par rapport à Q_I en mesurant les différences des angles de Bragg des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2). On arrive ainsi à $\sqrt[3]{\frac{V}{2}} = 4,153 \text{ \AA}$. La variation de

l'énergie $\frac{q^2}{a} \times 13,99$ pour ces valeurs est évidemment négligeable vis-à-vis des effets trouvés précédemment.

L'énergie de répulsion de Born en $\frac{1}{r^n}$ est sans incidence sur l'ordre des énergies de réseau, qu'elle diminue du dixième de leur valeur environ.

Il apparaît donc que, dans Q_I , une autre interaction abaisse l'énergie et la rend inférieure à celle de Q_{II} . Nous pensons que cette énergie a son origine dans la polarisation des anions. Il y a d'une part l'énergie nécessaire pour polariser les anions ; α étant la polarisabilité et E le champ électrique local auquel sont soumis les anions, l'énergie de polarisation par atome d'oxygène est $\frac{1}{2} \alpha E^2$. D'autre part, les dipôles ainsi créés interagissent. Sur les 12 atomes d'oxygène premiers voisins d'un dipôle m donné, les 4 atomes situés dans le même plan perpendiculaire à c que m , donnent une interaction d'attraction. Les 8 autres situés au-dessus et au-dessous de m (fig. 2) donnent des interactions positives et négatives dont la somme est nulle.

L'énergie d'interaction de deux dipôles est $\frac{m^2}{r^3}$ soit $\frac{\alpha}{r^3} \alpha E^2$, soit pour N atomes d'oxygène une énergie :

$$N \times \frac{2\alpha}{r^3} \alpha E^2$$

alors que pour le premier type d'énergie, on avait $\frac{Na}{2} E^2$. Nous ne tenons compte dans l'interaction des dipôles que des voisins immédiats, ce qui se justifie par la décroissance en r^{-3} .

Si l'on prend pour $\alpha 2,5 \cdot 10^{-24}$ C. G. S. (51,29), on a, avec $r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$:

$$\frac{4\alpha}{r^3} = \frac{2,5 \times 10^{-24} \times 16}{(4,16)^3 \sqrt{2 \cdot 10^{-24}}} \approx 0,4.$$

L'énergie d'interaction des dipôles (en ne tenant compte que des premiers voisins) est donc une énergie importante puisqu'elle est une fraction appréciable de l'énergie de polarisation. Si, comme il est probable cette interaction est inférieure aux 40 p. 100 que nous avons trouvés ici, il reste cependant que cette énergie d'interaction des dipôles est certainement très importante pour déterminer la stabilité relative de Q_I car dans Q_{II} et dans la forme désordonnée l'énergie de polarisation proprement dite est déjà très importante. Notons de plus que l'interaction de ces dipôles provoque une contraction de l'axe a vis-à-vis de l'axe c , puisqu'on a une attraction des dipôles voisins dans les plans (0, 0, 1).

Si nous prenons, pour champ électrique E polarisant l'oxygène, celui qui est créé à la position cristallographique ($Z = \frac{1}{4}$) de l'oxygène par les charges des cations environnents, nous avons pour E une valeur de $\frac{2e}{(\frac{c}{4})^2}$ en appelant e la charge de l'électron; d'où une énergie $\frac{1}{2} \alpha E^2$ égale à $\frac{2\alpha e^2}{(\frac{c}{4})^4}$, ce qui donne en électron-volts :

$$\frac{3,88 \times 2}{(2,38)^4} \times 14,4 = 3,6 \text{ eV}$$

soit 115 kcal par atome d'oxygène ou 230 kcal par mole LiFeO₂. En réalité l'énergie de polarisation est beaucoup plus faible. Les charges des cations voisins immédiats de l'oxygène sont trop proches du dipôle qu'elles y créent pour qu'on puisse admettre que l'énergie d'interaction est de la forme $\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4}$. D'autre part, il serait nécessaire dans un calcul plus précis de tenir compte du champ des autres charges et des autres dipôles du réseau et de la constante diélectrique du milieu.

De faibles variations des paramètres de position des atomes peuvent modifier notablement la valeur de l'énergie électrostatique, comme l'a montré Delorme (21), dans le cas de LiFe₅O₈. Cependant les rayons X ne font pas la distinction entre le déplacement « en bloc » de l'atome et la polarisation des couches électroniques. Il apparaît ici une difficulté supplémentaire qui serait difficile à résoudre pour LiFeO₂ dans le cas où l'on connaîtrait les paramètres de position des atomes. Dans tout ce qui précède nous avons appelé polarisabilité la polarisabilité électronique de l'ion. Le déplacement de l'ion (paramètre de position) auquel nous faisons allusion correspond à la polarisabilité ionique.

Nous pouvons évaluer dans la théorie quasi-chimique de Bethe les énergies de configuration des diverses formes ordonnées. Nous assimilons pour cela LiFeO à un alliage fer-lithium où les atomes s'ordonnent dans les sites octaédriques du réseau d'oxygène. L'énergie de configuration de la forme ordonnée comptée à partir de la forme totalement désordonnée est :

$$E = 1/2 N^e \omega$$

où N^e est le nombre de sites cristallographiques et ω une expression égale à $2\omega_{FeLi} - \omega_{LiLi} - \omega_{FeFe}$ où ω_{AB} est l'énergie d'interaction des deux atomes voisins A et B. La température critique T_c est liée à ω par la relation (voir par exemple Fowler et Guggenheim (2)) :

$$\omega = kT_c z \operatorname{Log} \frac{z}{z-2}$$

où z est le nombre de coordination (des cations pris entre eux), ici 12. On a donc :

$$E = 2,14 T_c \text{ cal/mole.}$$

Comme $T_c = 943^\circ \text{ K}$ pour Q_I et 853° K pour Q_{II} , on a :

$$E_I = 2,02 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{II} = 1,82 \text{ kcal/mole.}$$

D'où une différence de 0,20 kcal/mole entre les énergies de Q_I et Q_{II} au zéro absolu.

On constate la différence énorme entre les énergies ainsi calculées et celles que l'on trouve par la méthode électrostatique. Ceci tient au fait que les forces cohésives du réseau ionique sont à longue portée et qu'il faut tenir compte dans l'évaluation de la constante de Madelung des interactions d'atomes déjà éloignés. Dans la méthode quasi-chimique au contraire, on ne tient compte que des interactions entre premiers voisins.

Malgré cela, les résultats de Bethe ou Bragg et Williams donnent une évaluation de la chaleur mise en jeu dans la transformation plus proche de la réalité. On trouve aussi, d'une façon très formelle d'ailleurs, que la phase Q_I est stable vis-à-vis de la phase Q_{II} puisque sa température critique est supérieure.

Bien que les résultats de la méthode quasi-chimique soient plus satisfaisants sur le plan qualitatif ou même sur le plan quantitatif comme Ketelaar l'a montré pour Ag_2HgI_4 il est indéniable que les forces électrostatiques jouent le rôle fondamental dans les phénomènes ordre-désordre. Dans les calculs de l'énergie électrostatique des formes ordonnées qui ont été faits les valeurs trouvées sont beaucoup trop grandes par rapport à kT pour que les transformations soient possibles. Toutes ces substances devraient être ordonnées et les transformations impossibles.

Comme il n'en est rien, il nous faut admettre que l'énergie de la forme désordonnée est beaucoup plus basse que l'hypothèse du calcul (ici charge moyenne égale à 2) ne le suppose.

L'ordre à courte distance doit être suffisant pour qu'une énergie électrostatique importante vienne abaisser l'énergie de la forme désordonnée d'une façon notable.

Ainsi dans le cristal cubique de LiFeO_2 nous avons des petits domaines ordonnés de façon très imparfaite et orientés dans les trois directions cristallographiques chacun de symétrie quadratique. Si, dans ces domaines, l'énergie de polarisation est notable, l'interaction des dipôles qui peuvent y être créés (dans le cas Q_I) est très faible. En

effet la taille de ces domaines ordonnés est petite et l'ordre dans chacun d'eux n'est pas parfait. Si l'énergie y est purement électrostatique, on peut alors considérer comme très vraisemblable que l'ordre qui s'établit dans ces domaines est du type Q_{II}. Ceci peut être une explication du fait que l'ordre apparaît toujours dans LiFeO₂ par l'intermédiaire de Q_{II} sans que Q_I puisse être jamais produit directement.

Nous ne faisons plus appel ici à l'énergie libre de surface pour expliquer que le germe de Q_{II} est plus stable que celui de Q_I. Il s'agit donc d'un phénomène tout à fait différent de celui que suggère la théorie de Ubbelhode à laquelle nous avons fait allusion plus haut.

Sans trancher sur ce point, il reste que dans le cas présent comme dans les autres cas de chimie minérale qui ont été étudiés (pyrrhotine⁽⁹⁾, LiFe₅O₈⁽¹⁹⁾) l'énergie de transformation ordre-désordre calculée à partir de l'énergie de Madelung est telle que l'on est amené à supposer un ordre à courte distance important dans la forme désordonnée. Nous pouvons penser qu'il en sera de même pour tout système ionique où l'on trouve deux ions de valence différente sur des sites cristallins identiques.

Il est certain que le phénomène se complique dès que les tailles des ions susceptibles de s'ordonner sont différentes. Dans les composés Li_xNi_{1-x}O pour $x > 0,30$ Goodenough et coll.⁽⁴⁰⁾ estiment que l'ordre des ions Li et Ni, se distribuant dans des plans (1, 1, 1) pour donner une structure du type CsCl₂I, est sans doute d'origine élastique. Ils sont conduits à cette conclusion à la suite d'une étude magnétique. Ils pensent que dans ces plans (1, 1, 1) les cations ont tendance à s'entourer d'ions du signe contraire. Ainsi, l'énergie électrostatique s'abaisse sans modifier l'énergie élastique. De même, Flinn, cité par Heikes et Johnston⁽³⁵⁾, a pu montrer par diffusion des rayons X aux petits angles sur CoO et Li_{0,2}Co_{0,8}O que l'on avait pour le deuxième produit un ordre à courte distance où chaque ion lithium est entouré par plus d'ions cobalt que la quantité statistique. Dans les oxydes Li_xCo_{1-x}O ($x \neq 0,5$) l'ordre à grande distance sur les plans (1, 1, 1) est nul comme le montre l'étude du diagramme des phases donné par Johnston, Heikes et Sestrich⁽⁴¹⁾. L'ordre à courte distance est certainement dû à la fois aux interactions élastiques et électrostatiques. La preuve directe d'un ordre à courte distance d'origine purement électrostatique reste donc à faire.

⁽⁴⁰⁾ J. B. GOODENOUGH, D. G. WICKHAM et W. J. CROFT, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **5**, 107-116.

⁽⁴¹⁾ W. D. JOHNSTON, R. R. HEIKES et D. SESTRICH, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **7**, 1.

DEUXIÈME PARTIE

SOLUTIONS SOLIDES DE L'OXYDE MIXTE LiFeO_2 AVEC D'AUTRES OXYDES

De nombreuses solutions solides d'oxydes du type NaCl ont été étudiées depuis les débuts des applications des techniques de rayons X à la chimie minérale. Holgersson et Karlsson (⁴²) notent en 1929 que les systèmes MgO — CoO, MgO — NiO, NiO — CoO suivent la loi de Végard. Plus récemment Robin (⁴³), puis Johnston, Miller et Mazelsky (⁴⁴) ont mis en évidence la linéarité de la variation du paramètre dans divers systèmes d'oxydes de transition du type NaCl. Enfin, Hahn et Muan (⁴⁵) mesurant l'activité de NiO dans les solutions solides NiO — MgO et NiO — MnO. On a montré que ce dernier système suivait aussi la loi de Végard. Kordes (⁴⁶), en 1933, a réalisé des solutions solides d'oxydes du type NaCl avec des cations mono-, bi-, tri- et tétra-valents Li_2TiO_3 — MgO, Li_2TiO_3 — LiFeO₂, LiFeO₂ — MgO. Il trouvait des paramètres satisfaisant très bien à la loi de Végard. D'autre part, Johnston et coll. (⁴¹) étudiant le système $\text{Li}_x[\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}]_{1-x}\text{O}$ déterminèrent les effets sur le paramètre des phénomènes d'oxydo-réduction.

L'étude de solutions solides LiFeO₂ — MeO permet d'aborder le problème de l'oxydo-réduction des métaux de transition placés dans les sites octaédriques d'un système cristallin du type NaCl :



Les variations de rayon ionique des ions de transition ne se compensent pas forcément et l'on peut avoir ainsi un écart à la loi de Végard.

Notons que, dans tout ce qui suit, la composition d'une solution solide sera donnée en pourcentages comptés sur les groupements LiFeO₂ et Me₂O₂ ou par le paramètre x de la formule $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Me}_{(1-2x)}\text{O}$ ($0 < x < 0,5$).

Les solutions solides étudiées ayant la structure NaCl ont un cation de charge moyenne 2 mais l'écart moyen à cette charge décroît de 1 à 0

(⁴²) S. HOLGERSSON et A. KARLSSON, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1929, **182**, 255-271.

(⁴³) J. ROBIN, *Thèse Paris*, 1953.

(⁴⁴) W. D. JOHNSTON, R. C. MILLER et R. MAZELSKY, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 198-202.

(⁴⁵) W. C. HAHN JR. et A. MUAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **19**, 338.

(⁴⁶) E. KORDES, *Fortschr. Min. Krist. u. Petr.*, 1933, **48**, 27-28 ; *Z. Kristallogr.*, 1935, **A 92**, 139-153 ; *Strukt. Ber.*, **3**, 408-411.

lorsqu'on passe de LiFeO₂ à MeO. Ainsi l'état de polarisation des ions oxygène change nettement avec la composition.

D'autre part, certains cations peuvent échanger des liaisons covalentes avec les oxygènes coordinés. Le caractère covalent de la liaison peut changer avec le paramètre ce qui entraîne une modification du rayon du cation de transition.

Ces divers phénomènes concomitants entraînent des variations des distances métal-oxygène et nous nous proposons d'analyser dans quelques systèmes les causes des écarts à la loi de Végard lorsqu'ils se produisent.

1^o Solutions solides Li_xFe_xMg_{1-2x}O (47).

a) Préparation, composition chimique. — Des solutions solides de ces deux oxydes ont été préparées par Kordes (38). Les hautes températures utilisées par ce dernier avec du lithium en fort excès rendaient assez aléatoires, semble-t-il, la composition des produits obtenus. Le lithium en excès était enlevé par un acide dilué.

Nous avons préparé les solutions solides par réaction dans l'état solide entre les deux oxydes. Ils sont mélangés intimement par broyage dans un mortier d'agate puis comprimés et chauffés de 1 000 à 1 050° C. On les soumet à deux broyages supplémentaires. Le temps total de chauffage est d'environ 5 heures.

Un léger départ de lithium au cours du traitement thermique se manifeste par un ferrimagnétisme assez faible dû à l'apparition d'un ferrite (de lithium ou magnésium). Dans le cas du composé LiFeMg₂O₄ on peut voir sur la figure 14 la raie (3, 1, 1) du spinelle. Une adjonction de 2 p. 100 de carbonate de lithium et un chauffage d'une heure à 900° C font disparaître cette raie, et l'échantillon n'est plus attiré par un aimant.

On peut donc évaluer à 2 ou 3 p. 100 l'écart à la stœchiométrie en lithium.

Les produits obtenus ont des couleurs variant du brun rouge au jaune très pâle.

Les compositions en fer et magnésium ont été vérifiées par complexométrie. Le fer est dosé d'abord en présence d'acide sulfosalicylique à pH 2 environ par l'acide 1,2-diaminocyclohexane N,N,N',N' tétracétique. On masque complètement le fer par la triéthanolamine et on dose le magnésium en présence de noir ériochrome à pH 10.

Comme dans tous les dosages analogues on a utilisé des solutions dont la concentration est de l'ordre de $\frac{m}{100}$ et les quantités de solutions utilisées sont de l'ordre de 2 ml à 1/100 de millilitre près.

(47) M. FAYARD, C. R., 1959, 253, 195.

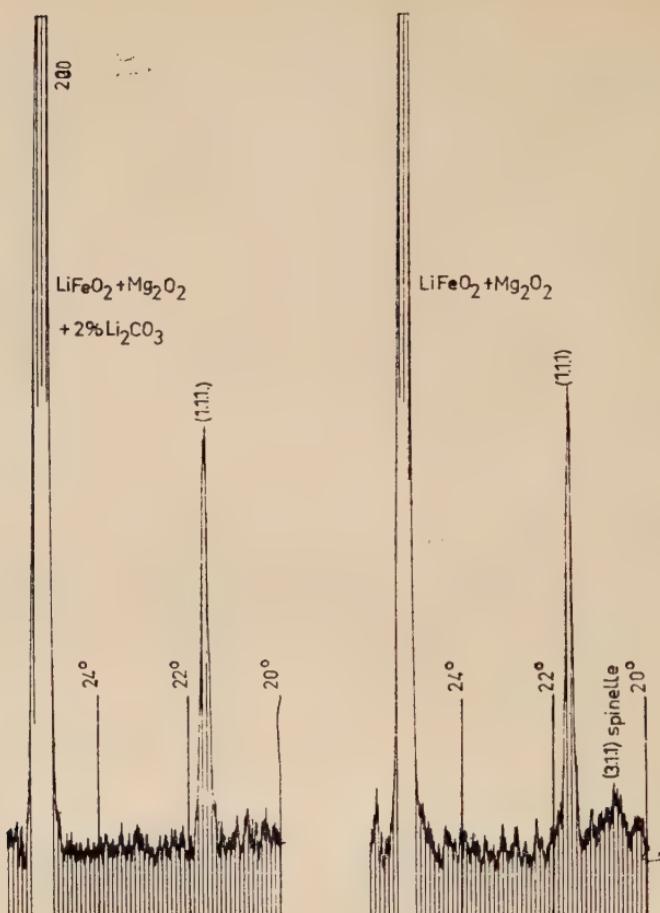


Fig. 14. — Diagramme de diffraction X de $\text{LiFeMg}_2\text{O}_4$. Dans le cas où l'on n'a pas ajouté de lithium, on peut voir la raie (3, 1, 1) du spinelle.

b) Variations du paramètre cristallin avec la composition. — L'étude aux rayons X a été faite à l'aide d'un diffractomètre à ordinateur (voir Première partie, 2^o b), avec les rayonnements monochromatiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du fer puis du cobalt. Pour le fer, on a pris $\lambda_{K\alpha_1} = 1,93597 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1,93991 \text{ \AA}$.

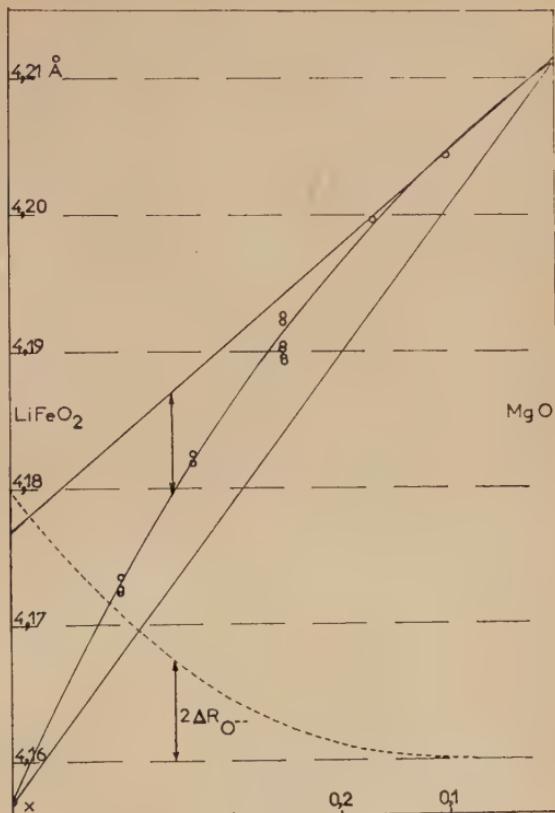
On a mesuré les distances interréticulaires relatives à la raie (4, 0, 0). Les paramètres en ont été déduits sans correction. Les résultats obtenus avec les rayonnements du fer et du cobalt concordent à mieux de 10^{-3} \AA près.

On peut constater que le paramètre ne varie pas linéairement avec la composition (fig. 15). On observe un écart maximum à la loi linéaire

Fig. 15. — Variation du paramètre des solutions solides $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{O}$. Pour la composition

$\text{LiFeO}_2 - \text{Mg}_2\text{O}_2$

(50 p. 100), les quatre points expérimentaux dont les paramètres sont les plus grands correspondent à deux échantillons avec 2 p. 100 et 5 p. 100 de lithium en excès ajoutés avant le dernier traitement thermique.



d'environ $7 \cdot 10^{-3}$ Å ce qui est notable vis-à-vis de l'amplitude totale de variation du paramètre.

Nous avons vérifié que dans le cas du système NiO — MgO, la loi de Végaard était bien suivie (tableau II).

TABLEAU II. — Paramètres des solutions solides NiO — MgO (Å).

p. 100 NiO	0.	25	33	50	66	75	100
$a_{K\alpha_1}$	4,2113	4,2061	4,1988	4,1939	4,1899	4,1829	4,177
$a_{K\alpha_2}$	4,2117	4,2067	4,1989		4,1907	4,1839	
a variation linéaire		4,2048	4,1999	4,1941	4,1884	4,1836	

L'ion Fe^{3+} à couche d à moitié remplie (d^5) dans les sites octaédriques ne peut échanger des liaisons covalentes (octaédriques d^2sp^3 , ou carrées dsp^2) sans modifier son état de spin. Le caractère covalent des liaisons fer oxygène est donc très faible (voir par exemple Coodenough et Loeb (48)).

L'écart à la loi de Végard ne peut être dû au contact des anions (49) car il serait en sens inverse de celui que l'on trouve ici.

Le système cristallin de LiFeO_2 désordonné est du type NaCl à 8 atomes par maille. Il s'ensuit que les atomes Li, Fe, O sont aux nœuds du réseau. Mais ceci n'est vrai que d'un point de vue statistique. Dans l'octaèdre des cations entourant un oxygène, on trouve en moyenne trois ions Fe^{3+} et trois ions Li^+ . En admettant que les rayons ioniques du fer $^{3+}$ et du lithium $^+$ soient très voisins, le pouvoir polarisant du fer, plus élevé que celui du lithium, entraîne une polarisation très forte de l'oxygène. Ces déplacements, au hasard des couches électroniques de l'oxygène ne modifient pas la symétrie du cristal mais ont, semble-t-il, deux effets. D'une part, ils abaissent l'énergie de réseau, car il vient s'ajouter une énergie de polarisation à l'énergie de Madelung proprement dite. D'autre part, la distance fer-oxygène peut être diminuée par la polarisation. Il ne s'agit pas ici d'une modification de la charge globale des cations coordinés (comme dans le cas du passage CaF_2 à KF où l'ion fluor a un rayon qui augmente de 3 p. 100 environ), mais d'une augmentation du champ cristallin liée à l'abaissement de la symétrie locale. L'état de polarisation de l'oxygène est donc variable. En effet, lorsque x tend vers zéro (MgO), l'écart moyen à la charge $2+$ d'un cation tend vers zéro. La diminution du rayon de l'oxygène, due à la polarisation supplémentaire créée par cet écart moyen, tend aussi vers zéro. Si l'on admet que la dérivée du rayon ionique de l'oxygène en fonction de x est nulle pour $x = 0$, on obtient la diminution, $\Delta R\text{O}^{--}$, en fonction de x à l'aide de la tangente à la courbe $a(x)$ pour $x = 0$ (fig. 15).

Avec cette hypothèse, on arrive à une diminution du rayon de l'oxygène de 10^{-2} Å dans LiFeO_2 pur. Cette valeur n'est pas très grande, et il n'est pas exclu que $\frac{d(R\text{O}^{--})}{dx}$ ne soit pas nul pour $x = 0$. Dans ce cas, il faudrait ajouter à $\Delta R\text{O}^{--}$ une fonction linéaire de x .

Nous retrouvons, semble-t-il, un tel effet de polarisation de l'oxygène dans les systèmes $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}$ où Me est un métal de transition, Co, Ni ou Mn. Ces systèmes semi-conducteurs à valence contrôlée ont été mis en évidence par Verwey et coll. (30). Johnston et coll. (36) (39) ont montré que tous ces systèmes ont un paramètre qui décroît avec x

(48) J. B. GOODENOUGH et LOEB, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 391.

(49) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, 1960, 520.

et que la courbe donnant ce paramètre en fonction de x a une courbure vers le bas, c'est-à-dire est au-dessous de sa tangente pour $x = 0$. Ces systèmes n'ont pas une structure du type NaCl pour tout l'intervalle $0 < x < 0,5$. Les composés LiNiO₂, LiCoO₂ et LiMnO₂ sont rhomboédriques ou orthorhombiques (50) (51) (41).

La diminution du paramètre est due au fait que l'on remplace deux ions bivalents par un ion trivalent et l'ion lithium. L'ion lithium est assez petit pour que le rayon ionique moyen diminue. La variation du paramètre serait linéaire en x si la loi de Végaard était suivie. La courbure nous paraît due à la contraction de l'ion oxygène dont l'état de polarisation change avec x , bien que l'ordre local relâchant les tensions dues à la différence de taille des ions puisse aussi jouer un rôle.

c) Spectre d'absorption de l'ion Fe³⁺. — La dilution de LiFeO₂ dans MgO nous a permis d'obtenir le spectre d'absorption de l'ion Fe³⁺

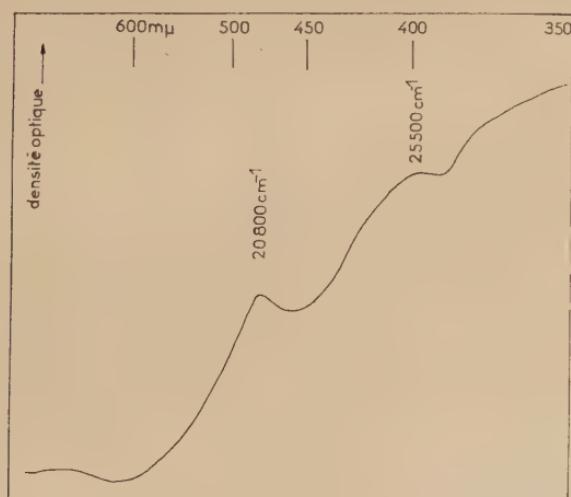


Fig. 16. — Spectre d'absorption de Fe³⁺ (solution solide LiFeO₂ — MgO).

dans les sites octaédriques sans être gêné par l'absorption électronique qui apparaît dans le cas où l'on a aussi des ions ferreux. La bande la plus nette (fig. 16) à 20.800 cm^{-1} correspond sans doute au niveau ${}^4\Gamma_5$ (G), une bande plus large à $24.000 - 15.000 \text{ cm}^{-1}$ corres-

(50) L. D. DYER, B. S. BORIE Jr. et G. P. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1499.

(51) J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Radium*, 1959, **20**, 155.

pondant à ${}^4\Gamma_1$ et ${}^4\Gamma_3$ (G) (notation de Bethe, voir par exemple : Jorgensen⁽⁵²⁾).

On utilisait des poudres frittées et l'intensité lumineuse diffusée à 90° par un échantillon éclairé à 45° était comparée à l'intensité diffusée par un échantillon de magnésie placé dans les mêmes conditions sur le deuxième faisceau d'un spectromètre Leires (*).

Les trois formes de LiFeO_2 , Q_I, Q_{II} et C étudiées de cette façon ne donnent pas de bandes d'absorption nettes bien que les couleurs, comme on l'a vu, soient différentes suivant les formes. L'absorption est en effet trop forte.

Les solutions solides de ferrites et d'aluminates de sodium NaFeO_2 et NaAlO_2 ⁽⁵³⁾ où les ions fer sont placés dans les sites tétraédriques sont très facilement hydrolysables, ce qui ne nous a pas permis d'obtenir le spectre de l'ion Fe^{3+} dans des sites différents du cas de LiFeO_2 . La couleur verte de NaFeO_2 très fraîchement préparé montre bien cependant qu'une modification importante est intervenue dans l'état électronique de l'ion.

2^o Solutions solides LiFeO_2 — NiO .

a) **Préparation. Composition chimique.** — Les oxydes LiFeO_2 et NiO , mélangés par broyage dans un mortier en agate, sont chauffés, après avoir été comprimés, à des températures allant de 900 à 1 000° C.

Les dosages du nickel et du fer sont réalisés par complexométrie. Les quantités de solutions utilisées sont de l'ordre de quelques millilitres. L'agent complexant est l'éthylène diaminotétracétate de sodium (complexon III). Le fer est dosé en présence d'acide sulfosalicylique, le nickel n'étant pas gênant. Ce dernier est dosé sous forme de complexe tétrammine en présence de murexide, le fer étant alors complexé par la triéthanolamine.

On a pu constater que les quantités de fer et nickel correspondent à celles que l'on a déterminées par pesée des produits initiaux.

L'analyse du lithium par spectrographie de flamme a montré que le départ de lithium était de l'ordre de 2 à 3 p. 100. Cette quantité de lithium a été rajoutée dans les échantillons dont on a mesuré le paramètre.

L'oxyde de nickel utilisé a été préparé par calcination de carbonate de nickel.

(52) K. JORGENSEN, *X^e Conseil de Chimie Solvay*, 1956, 355.

(*) Je remercie M^{le} Quintin, Professeur à la Faculté des Sciences, de m'avoir permis d'utiliser l'appareillage de son laboratoire de spectrométrie.

(53) J. THÉRY, A. M. LEJUS, D. BRIANÇON et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. chimique*, 1961, 973.

La déformation rhomboédrique de l'oxyde signalée par Rookshy (54) apparaît sur le diagramme de raies X (K α du cobalt).

Le dédoublement de la raie (4, 2, 0) (cubique) en deux raies de même intensité (3, 2, 1) et (2, 1, 1) (rhomboédrique) est présenté sur la figure. On a les valeurs :

$K\alpha_1 \lambda = 1,78890 \text{ \AA}$	$K\alpha_2 \lambda = 1,79279 \text{ \AA}$
$\theta_{(2, 1, 1)} 73^{\circ}22'$	$73^{\circ}63$
$\theta_{(3, 2, 1)} 73^{\circ}37'$	$73^{\circ}79$

La différence des angles θ correspond à un angle α égal à $60^{\circ}5'06''$; quant au paramètre a , les données ci-dessus conduisent à une valeur moyenne de $2,9515 \text{ \AA}$ en bon accord avec la valeur de Rookshy = $2,9518 \pm 0,0005 \text{ \AA}$.

Le sens de variation de α apparaît dans la déformation de la raie (cubique) (2, 2, 2) qui donne naissance à deux interférences rhomboédriques (2, 2, 2) et (0, 0, 2) telles que $\theta_{(2, 2, 2)} \neq \theta_{(0, 0, 2)}$. L'intensité de (0, 0, 2) était trois fois plus grande que celle de (2, 2, 2) du système cubique. Le volume de la maille « cubique » construite sur le rhomboèdre est $8 \times 2a^3 \sin \alpha/2 \sqrt{5 \cos^2 \alpha/2 - 1 - 4 \cos^4 \alpha/2}$, soit $72,869 \text{ \AA}^3$ en prenant $a = 2,9515 \text{ \AA}$, $\alpha = 60^{\circ}5'06''$.

Dans les mesures de paramètre, nous prendrons, pour NiO, $a = \sqrt[3]{72,869}$, soit $4,177 \text{ \AA}$. Par comparaison Goodenough et coll. (40) donnent $V = 72,877 \text{ \AA}^3$, soit $4,177 \text{ \AA} = \sqrt[3]{V}$.

b) Variation du paramètre à l'ambiance. — La variation de l'arête de la maille élémentaire avec la composition est ici linéaire comme le montre la figure 17, récapitulant les résultats à 25°C , où les points représentatifs figurent des solutions solides où les rapports $\frac{\text{LiFeO}_2}{\text{Ni}_2\text{O}_2}$ sont de $1/4$, $1/2$, $1/1$, $2/1$ et $4/1$.

La précision de la mesure du paramètre est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. D'un échantillon à l'autre, les résultats présentent des écarts de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. La loi de Végard est donc ici suivie avec une précision qui est meilleure que 10^{-3} \AA .

Dans LiFeO₂ et NiO, nous avons vu que l'on peut remplacer Fe³⁺ ou Ni²⁺ par des ions lithium en faisant varier la valence des ions de transition qui restent dans le cristal. De même, on pourra ajouter du

(54) H. C. ROOKSHY, *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 226.

lithium à leurs solutions solides $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{O}$. Il suffit, pour cela, de chauffer le mélange des oxydes LiFeO_2 et NiO avec du carbonate de lithium.

Le système fixe de l'oxygène pour rester cubique à faces centrées et la neutralité électrique est maintenue par le passage des ions de transition à une valence plus élevée. Nous avons par exemple ajouté ainsi du lithium en quantités croissantes à la solution solide LiFeO_2 , 2 NiO . Nous avons pu constater que le paramètre cristallin diminuait comme dans le cas de NiO et LiFeO_2 . Par contre, nous n'avons pas noté de déformation rhomboédrique de la maille qui reste cubique bien que nous soyons arrivés à introduire de fortes proportions de lithium. Ce dernier peut être facilement

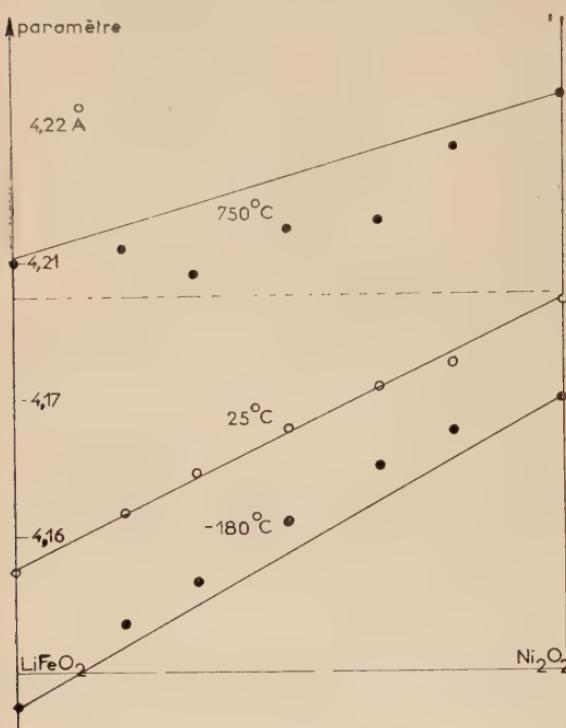


Fig. 17. — Paramètre cristallin (○) et coefficient instantané de dilatation $\frac{l}{T} \frac{dl}{dT}$ (●) de l'oxyde $\text{LiFe} - \text{Ni}_x\text{O}_{10}$ obtenu par dilatométrie.

éliminé par un traitement thermique prolongé au cours duquel le paramètre cristallin augmente.

Pensant que le rayon ionique des cations était variable avec la température à cause des transferts d'électrons du fer trivalent au nickel bivalent suivant l'équilibre d'oxydo-réduction :



Nous avons étudié ces systèmes à température élevée et à basse température.

c) **Étude des paramètres à température élevée** (55). — Les oxydes étudiés étant cubiques, nous avons étudié les paramètres par dilatométrie.

(55) M. FAYARD et P. LEHR, à paraître.

Le dilatomètre utilisé est du type Chevenard, sous vide, à enregistrement optique utilisé fréquemment en métallurgie. L'équipage et les poussoirs sont en silice, et l'étalon déterminant la température est un alliage à dilatation connue (pyros). Deux leviers optiques sont possibles. Ils correspondent à une ordonnée proportionnelle à la dilatation absolue de l'échantillon ou la différence de sa dilatation et de celle du pyros. L'amplification est de l'ordre de 300. Les deux systèmes nous ont donné des résultats très voisins.

Les échantillons dont on étudie la dilatation ont une longueur de 42 à 49 mm. Ils ont été comprimés à 5 tonnes/cm² environ et frittés vers 1 000° C., température supérieure à celle qu'ils atteignent dans la dilatométrie (850° C. maximum).

Le chauffage sous vide dans le dilatomètre entraîne une perte d'oxygène. NiO et LiFeO₂ (surtout ce dernier) sont susceptibles d'écarts à la stoechiométrie. Le départ d'oxygène s'accompagne d'un départ de lithium. Ceci provoque une augmentation du paramètre après refroidissement. On a pu constater que seule la surface de l'échantillon est ainsi modifiée. Après une très légère abrasion du bâtonnet on retrouve le paramètre de départ. Cette modification superficielle est donc sans incidence sur la valeur du paramètre obtenue dans l'expérience.

La précision de la mesure est $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta a_0}{a_0} + \frac{\Delta(L - L_0)}{L_0} a_0$. L, L₀, a et a₀ sont les longueurs du bâtonnet et le paramètre à la température T et à 25° C.

soit :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta a_0}{a_0} + \frac{1}{a_0} \frac{\Delta(L - L_0)a_0}{L_0}$$

en négligeant :

$$\frac{L - L_0}{L_0} \cdot \frac{\Delta a_0}{a_0} \text{ et } \frac{\Delta L_0}{L_0^2}$$

il vient :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta a_0}{a_0} + \frac{\Delta(L - L_0)}{L_0}.$$

L'erreur $\frac{\Delta a_0}{a_0}$ est, on l'a vu plus haut, $\frac{3 \cdot 10^{-4}}{4}$.

$\frac{\Delta(L - L_0)}{L_0}$ dépend évidemment de la lecture de l'ordonnée sur la courbe dilatométrique et de la précision sur la détermination de T. Ce qui nous intéresse ici est l'étude isotherme du paramètre, c'est-à-dire la reproductibilité de la température beaucoup plus que sa valeur absolue. Cette reproductibilité dépend donc de la précision de la mesure des abscisses des courbes de dilatométrie et nous arrivons ainsi à une limite supérieure de l'erreur absolue sur a de l'ordre de 10^{-3} Å.

Comme l'a montré Foëx (56), la courbe dilatométrique de NiO présente une anomalie vers 275° C qui correspond à la température de Néel de cet oxyde. L'oxyde antiferromagnétique à basse température devient cubique à température élevée. Le coefficient instantané de dilatation $\frac{dL}{dt} \times \frac{1}{L}$ a un maximum aigu à la température de Néel qui est analogue à ce que l'on trouve dans les transformations ferro-paramagnétiques au point de Curie.

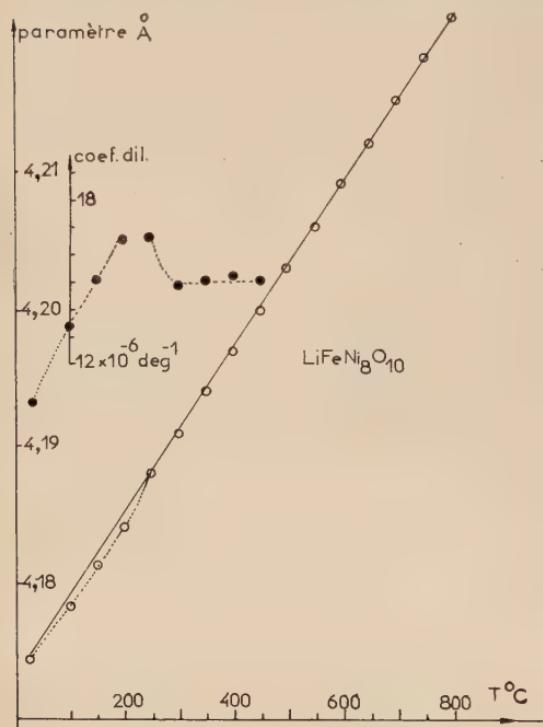


Fig. 18. — Variation du paramètre cristallin des oxydes mixtes $\text{LiFeO}_2 - \text{Ni}_2\text{O}_4$ à — 180° C, 25° C et 750° C.

Végard mais présente une anomalie par

Bien qu'il soit cubique à l'ambiante, l'oxyde $\text{LiFeNi}_8\text{O}_{10}$ présente lui aussi une anomalie de dilatation vers 250° C plus faible que pour NiO (fig. 18). Il est assez vraisemblable que pour cette composition le couplage antiferromagnétique des ions nickel par l'intermédiaire des ions O^{2-} puisse être coopératif et donne un corps antiferromagnétique à symétrie rhomboédrique du point de vue magnétique sans que la maille soit déformée.

La figure 18 montre qu'à 750° C, par exemple, le système $\text{LiFeO} - \text{Ni}_2\text{O}_4$ ne suit plus la loi de défaut à cette loi.

d) Mesure des paramètres à la température d'ébullition de l'azote.

— Nous avons réalisé ces mesures à l'aide du diffractomètre à compteur C. G. R. en modifiant la broche portant l'échantillon. La poudre étudiée est fixée sur une plaque de verre avec de la vaseline. Cette plaque bouche une échancreure faite dans un récipient isolé thermiquement qui contient

(56) M. Foëx, C. R., 1948, 227, 193.

de l'azote liquide. La poudre est placée à l'extérieur. Un équipage avec dispositif de translation et de rotation au centre de la platine permet de réaliser le réglage (plan de l'échantillon passant par l'axe du goniomètre ; angle de l'échantillon avec le rayon incident égal à la moitié de celui du bras portant le compteur avec le même rayon incident).

La température s'établit très vite. Un thermocouple cuivre-constantan dont la soudure était placée contre la plaque a donné une température de -175°C . Or le contact thermique est certainement meilleur dans le cas de la poudre et nous évaluons la température à -180°C environ.

L'azote qui s'évapore du récipient est envoyé sur l'échantillon ce qui diminue en partie seulement la formation de givre. Le givre formé n'est d'ailleurs pas gênant pour la détermination de θ aux grands angles.

On a mélangé un étalon NaCl ou KCl qui permet de vérifier que toutes les mesures se font dans les mêmes conditions et de corriger les angles le cas échéant d'une variation du zéro des θ .

Les raies servant à la mesure sont toujours les raies (4, 0, 0) situées vers 720θ . Ces raies sont fines et la reproductibilité des mesures est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-4}\text{ \AA}$.

A -180°C , nous avons trouvé pour KCl un paramètre de $6,252\text{ \AA}$ alors qu'à 260°C , ce paramètre est de $6,2930\text{ \AA} \pm 0,0003\text{ \AA}$. Pour NiO, nous trouvons $a = 2,9456\text{ \AA}$ et $\alpha = 60^{\circ}8'$, c'est-à-dire une valeur de a identique à celle de Rooksby (⁵⁴) et une déformation angulaire sensiblement plus faible.

Les valeurs des paramètres se placent assez bien sur le prolongement des courbes donnant le paramètre en fonction de la température obtenue par dilatométrie et confirment la courbure apparue au-dessous de 250°C pour LiFeO₂ et pour les solutions solides Li_xFe_xNi_{1-2x}O.

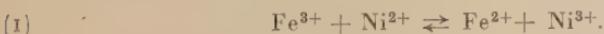
La figure 17 montre que les paramètres ne suivent plus à -180°C la loi de Végard et que l'écart à cette loi est par excès. Nous retrouvons, avec un effet moindre, le type d'écart obtenu à l'ambiante avec le système Li_xFe_xMg_{1-2x}O.

Ce dernier système n'a été étudié en fonction de la température que pour $x = 0, 0,25$ et $0,5$ et on obtient (à haute et à basse température) un écart à la loi de Végard toujours nettement par excès.

e) Interprétation des résultats sur les paramètres cristallins.

Dans les oxydes mixtes de formule Li_xFe_xNi_{1-2x}O deux phénomènes sont susceptibles de modifier le paramètre obtenu par simple addition des rayons ioniques des constituants.

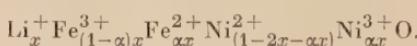
1^o Les deux ions de transition Fe et Ni sont susceptibles d'échanger un électron dans la réaction d'oxydo-réduction :



La variation de la constante d'équilibre avec la température entraîne une variation des proportions des divers ions présents dans l'oxyde. Or, la diminution du rayon de l'ion Ni^{2+} dans le passage $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} + e^-$ n'est pas forcément exactement compensée par la dilatation correspondante du passage d'un ion fer de l'état triplement à l'état doublement ionisé. Dans ce cas, il apparaît des écarts à la loi de Végard variables avec la température.

2^o Comme dans $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{O}$ l'état de polarisation des ions oxygène, variable avec x , entraîne une modification du rayon de cet ion.

Si nous appelons α la proportion de fer réduite à l'état Fe^{2+} la formule de l'oxyde peut s'écrire :



En première approximation, nous avons la relation :

$$(2) \quad \frac{x^2 \alpha^2}{x(1-\alpha)(1-2x-\alpha x)} = K$$

qui n'est autre que la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (1), dans laquelle nous avons pris les concentrations des types d'ions au lieu des activités. Une telle relation est justifiable par des considérations de thermodynamique statistique comme c'est le cas des nombreux composés non stœchiométriques étudiés depuis les travaux fondamentaux de Schottky et Wagner (⁵⁷).

La contribution à la fonction de partition des distributions possibles des électrons sur les sites cationiques est :

$$\sum \frac{(Nx)!}{(N\alpha x)! (Nx(1-\alpha))!} \frac{(N(1-2x))!}{(N\alpha x)! (N(1-2x-\alpha x))!} \exp. -\frac{N\alpha \times E}{kT}.$$

La dérivée du logarithme d'un terme de la somme par rapport à α , égalée à zéro, donne la distribution la plus probable, soit en utilisant la formule de Stirling :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[-2N\alpha x \log N\alpha x - Nx(1-\alpha) \log Nx(1-\alpha) - N(1-2x-\alpha x) \log N(1-2x-\alpha x) - \frac{N\alpha \times E}{kT} \right] = 0$$

d'où :

$$N\alpha \left[-2 [\log (N\alpha x) + 1] + [\log Nx(1-\alpha) + 1] + [\log N(1-2x-\alpha x) + 1] - \frac{E}{kT} \right] = 0$$

(⁵⁷) W. SCHOTTKY et C. WAGNER, Z. Phys. Chem., 1930, B **11**, 163.

soit :

$$Nx \left(\frac{1 - \alpha}{1 - 2x - \alpha x} \right)^2 = \exp. \frac{-E}{kT}.$$

Cette égalité est identique à l'équation (2) et nous retrouvons la relation bien connue $K = \exp. \frac{-\Delta G_0}{kT}$ où ΔG_0 est l'énergie libre de la réaction (1).

Les coefficients d'activité pris égaux à 1 dans la formule (2) ont été rarement déterminés dans les solutions solides d'oxydes alors que les études thermodynamiques des oxydes liquides sont nombreuses. Citons cependant l'étude récente de Hahn et Muan (45) qui montrent que le système NiO - MgO se comporte comme une solution parfaite alors que le système NiO - MnO présente des coefficients d'activité sensiblement supérieurs à l'unité. En l'absence de données précises, nous conserverons des coefficients d'activité égaux à 1.

Admettons comme hypothèse que le paramètre est obtenu par addition des rayons ioniques des éléments composant l'oxyde.

Appelons a_x le paramètre réel correspondant à la composition x et a_x^0 le paramètre cristallin qu'aurait l'oxyde si le fer restait à l'état trivalent. C'est-à-dire que a_x^0 est le paramètre de l'oxyde de formule : Li_xFe_x³⁻Ni_{1-x}²⁺_{2x}O.

Appelons $R_{Fe^{2+}}$, $R_{Fe^{3+}}$, $R_{Ni^{2+}}$, $R_{Ni^{3+}}$ les rayons des ions Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Ni³⁺ en supposant que le paramètre s'obtient en additionnant les rayons ioniques, il vient :

$$(3) \quad a_x = a_x^0 + 2x\alpha[R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} + R_{Ni^{2+}} - R_{Ni^{3+}}].$$

Il reste à évaluer :

$$a_x^0, x\alpha \text{ et } R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} + R_{Ni^{2+}} - R_{Ni^{3+}}.$$

1^o a_x^0 peut être évalué à partir de la variation du paramètre dans le système LiFeO₂ - MgO. Nous avons évalué alors la diminution de rayon ionique de l'oxygène due à la polarisation en supposant que la dérivée de ΔR_O^- par rapport à x était nulle. Reprenons la même hypothèse c'est-à-dire que $\Delta R_O^- = 10^{-2} \text{ \AA}$ pour LiFeO₂ et nous pouvons ainsi tracer la courbe donnant le paramètre a_x^0 en l'absence d'oxydoréduction (fig. 19).

2^o La détermination des rayons ioniques du nickel bi- et trivalent a été faite par Johnston et coll. (44) qui trouvent 0,740 et 0,680 Å pour Ni²⁺ et Ni³⁺ après avoir adopté les rayons de Wyckoff pour l'oxygène et le lithium soit 1,35 et 0,7 Å. Ils ont extrapolé la partie comprise entre $x = 0,05$ et $x = 0,15$ de la courbe donnant le paramètre de

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ jusqu'à $x = 0,5$ et ont ainsi obtenu le paramètre du composé LiNiO_2 qui serait du type NaCl.

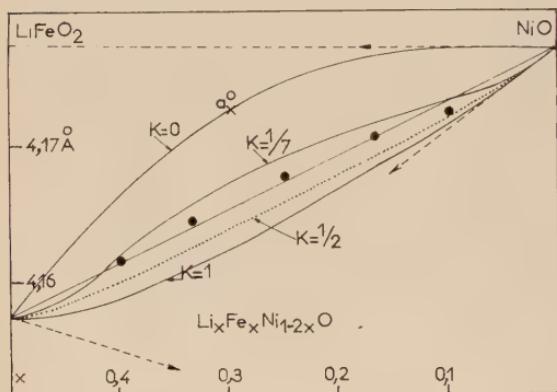


Fig. 19. — Variation du paramètre cristallin de $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{O}$ en fonction de x pour diverses valeurs de la constante d'équilibre K .

Un calcul analogue pour le fer nous donne :

$$\begin{aligned} 1/2a\text{FeO} &= R_{\text{Fe}^{2+}} + R_{\text{O}^{--}} \\ a\text{LiFeO}_2 &= R_{\text{Fe}^{2+}} + R_{\text{Li}^+} + 2R_{\text{O}^{--}} - 2\Delta R_{\text{O}^{--}} \end{aligned}$$

où nous tenons compte de la diminution $\Delta R_{\text{O}^{--}}$ évaluée à 10^{-2} Å. On en déduit que :

$$R_{\text{Fe}^{2+}} - R_{\text{Fe}^{2+}} = 1/2a\text{FeO} + R_{\text{O}^{--}} + R_{\text{Li}^+} - a\text{LiFeO}_2 - 2\Delta R_{\text{O}^{--}}.$$

Prenons pour FeO (stœchiométrique) un paramètre de 4,318 Å et pour LiFeO_2 , 4,158 Å.

Nous voyons que nous arrivons à :

$$R_{\text{Fe}^{2+}} - R_{\text{Fe}^{2+}} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ Å}.$$

Dans le calcul analogue par Johnston et coll., on obtient :

$$R_{\text{Ni}^{2+}} - R_{\text{Ni}^{2+}} = 1/2 a\text{NiO} + R_{\text{O}^{--}} + R_{\text{Li}^+} - a\text{LiNiO}_2 \text{ (extrapolé)}.$$

Nous constatons donc que dans l'expression :

$$R_{\text{Fe}^{2+}} - R_{\text{Fe}^{2+}} - R_{\text{Ni}^{2+}} + R_{\text{Ni}^{2+}}$$

les valeurs (assez arbitraires) de $R_{\text{O}^{--}}$ et de R_{Li^+} disparaissent et n'influent pas sur la valeur de $-30 \cdot 10^{-3}$ Å que nous avons trouvée.

Nous avons donc :

$$ax = a_x^0 - 60x \cdot 10^{-3} \text{ Å}$$

ax peut se calculer à partir de la relation (2). On peut trouver pour diver-

ses valeurs de x la valeur de $x\alpha$ ainsi que les dérivées par rapport à x . On voit ainsi que $\frac{d(x\alpha)}{dx}$ est indépendante de K pour $x = 0$ et $x = 0,5$; les valeurs respectives de $\frac{d(x\alpha)}{dt}$ sont alors 1 et — 2.

Nous pouvons donc tracer un réseau de courbes donnant le paramètre pour des valeurs données de K depuis K = 0, ce qui correspond à l'oxydation préférentielle du fer ($\alpha = 0$) jusqu'à K = 1, où la répartition des charges entre les atomes de fer et de nickel se fait au hasard. Nous avons tracé quelques-unes de ces courbes sur la figure 19.

A l'ambiente, l'expérience montre que la loi de Végard est à peu près vérifiée.

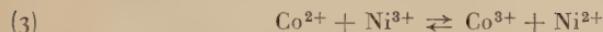
Une valeur de K voisine de 1/3 donne une variation du paramètre qui s'écarte peu de la droite.

Cela entraîne aux températures de 750° C et — 180° C des valeurs de K égales à 3/4 et 1/25.

Il est assez difficile de comparer les points expérimentaux à 750° C et — 180° C avec les courbes théoriques où toutes les constantes sont calculées à température ambiante. Une étude isotherme des paramètres des systèmes Li_xNi_{1-x}O et Li_xFe_{1-x}O serait nécessaire.

Cependant cette valeur de K = 1/3, soit $\Delta G_0 = 0,7$ kcal/mole conduit qualitativement à des courbes satisfaisantes pour les températures de 750° C et — 180° C c'est-à-dire qu'à 750° C, l'écart à la loi de Végard est par défaut et à — 180° C on a un écart par excès à la loi linéaire.

L'énergie de 3 kcal donnée par Johnston et coll. (44) pour la réaction :



dans le système Li_x[Co_yNi_{1-y}]_{1-x}O est déterminée avec une précision certainement plus grande, car x est alors constant et le rapport des nombres d'ions trivalents au nombre d'ions bivalents est constant. On est donc débarrassé des phénomènes de polarisation qui ne jouent plus aucun rôle dans la variation du paramètre cristallin.

Il n'est pas cependant exclu que l'énergie de la réaction (3) soit supérieure à celle de la réaction (1) car les énergies d'ionisation des ions Fe, Co, Ni, qui interviennent ici ne sont pas celles des ions libres. Signalons à ce sujet que selon Johnston et coll. (44) l'énergie de la réaction



est sans doute très faible (< 0,6 kcal/mole) contrairement aux idées basées sur les énergies d'ionisation que l'on peut avoir *a priori*.

f) Mesures de résistivité. — Avec une même technique que dans le cas de LiFeO₂, nous avons mesuré la résistance de diverses solutions solides Li_xFe_xNi_(1-2x)O en fonction de la température.

Lorsque x varie, l'énergie d'activation (dérivant d'une représentation en $\log R = f(1/T)$ par exemple) varie. Il n'apparaît pas de relation simple entre x et ces énergies d'activation. On a d'ailleurs affaire ici à un phénomène compliqué puisque l'on a deux ions de transition à valence variable et que les proportions des ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ varient avec la température. On note aussi une grande sensibilité de la résistivité à la quantité de lithium qui peut disparaître pendant la préparation des échantillons. Si l'on ajoute du lithium aux échantillons, la résistivité diminue en général pour un rapport $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe}}$ donné.

D'une façon générale, la résistivité et l'énergie d'activation sont, soit égales, soit inférieures à celles de LiFeO_2 stoechiométrique. C'est dans le cas de faibles quantités de LiFeO_2 ajoutées à NiO que l'on obtient les corps les plus conducteurs. Nous donnons sur la figure 20 la courbe donnant la résistivité d'un échantillon de formule $\text{LiFeO}_2 \cdot 6 \text{ NiO}$.

On peut constater que la courbe $\log R/T = f(1/T)$, comme la courbe $\log R = f(1/T)$ sont formées de deux tronçons de droite et que ces droites se raccordent à une température qui est voisine de la température de Néel de NiO . Nous retrouvons ici la cassure dans les courbes donnant la résistivité de divers échantillons de NiO trouvés par Van Houten (37). Cela nous paraît d'ailleurs une confirmation de l'interaction anti-ferromagnétique des ions nickel dans les solutions solides à base de NiO , interaction à laquelle nous avions déjà attribué l'anomalie de dilatation de solutions solides $\text{LiFeO}_2 \cdot 8 \text{ NiO}$ à cette même température. Dans un cas analogue Johnston et coll. (41) observent que pour $x \leq 0,15$ les oxydes $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ subissent une transformation cubique \rightarrow quadratique lorsqu'on les refroidit au-dessous de leur point de Curie anti-ferromagnétique. La température de la transformation décroît de CoO à $\text{Li}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}$ et reste très voisine de celle du point de Curie anti-ferromagnétique. Pour $\text{Li}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$ le changement de symétrie du cristal disparaît alors que la température de Curie ne subit aucune anomalie.

3° Solutions solides $\text{LiFeO}_2 - \text{CoO}$ (47).

a) **Préparation. Composition chimique.** — Le chauffage à 950° C des oxydes mélangés conduit à des produits noirs. On les a réalisés sous argon purifié ou à l'air.

Les dosages du fer et du cobalt réalisés par complexométrie ont montré que la composition en ces deux métaux n'avait pas varié au cours du traitement thermique.

Le départ de lithium est faible et a été compensé avec un excès de Li_2Co_3 correspondant à 2 ou 3 p. 100 de lithium.

L'oxyde de cobalt CoO a été préparé par décomposition sous vide

du carbonate et chauffage sous vide de l'oxyde à 800° C. Le produit obtenu est marron.

L'étude aux rayons X du produit a montré qu'il était bien du type NaCl et que son paramètre était de 4,261 Å.

On peut constater sur la figure 21 que l'oxyde de cobalt noir obtenu par chauffage à l'air à 1 000° C n'a pas exactement le même paramètre

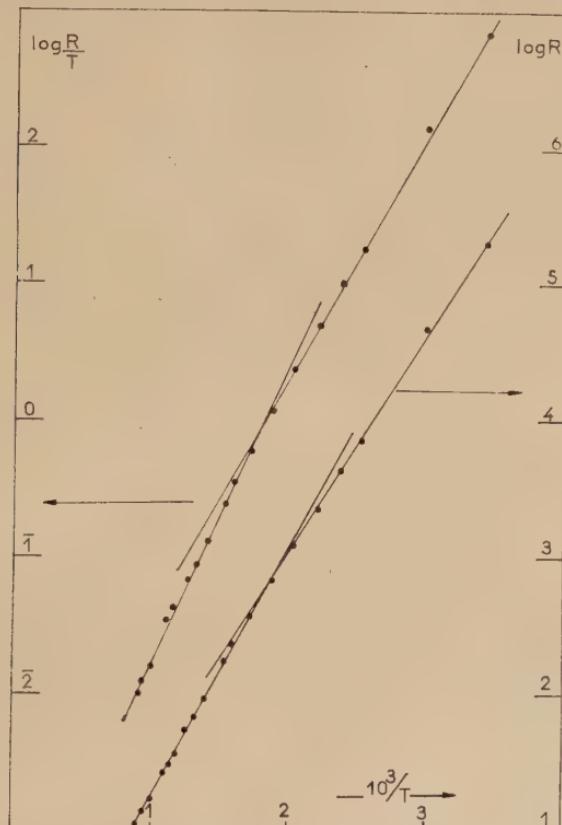


Fig. 20. — Variation de la résistance d'un échantillon de composition LiFeO₂, 6 NiO.
La température de Néel de NiO est de 250° C, soit $10^3/T = 1,91$.

que l'oxyde stoechiométrique. Comme dans FeO, on a sans doute des lacunes dans les sites des cations et des ions Co³⁺ pour conserver la neutralité électrique. L'augmentation du paramètre s'accompagne d'un léger élargissement de la raie. La variation de θ est de l'ordre de 0°03. On a :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \text{ d'où } \frac{\Delta a}{a} = 18 \cdot 10^{-5}$$

soit $\Delta a = 8 \cdot 10^{-4}$ Å cette variation est assez faible mais indiscutable.

A basse température CoO devient quadratique avec $\frac{c}{a} < 1$ (58). Les diagrammes de CoO stœchiométriques ou non stœchiométrique à la température d'ébullition de l'azote donnent très sensiblement la même valeur de c/a qui est de 0,988. Nous avons mesuré cette valeur de c/a sur les raies de diffraction X (0, 0, 2) et (2, 0, 0), ce qui nous donne une assez mauvaise précision pour a et c pris individuellement. Ces

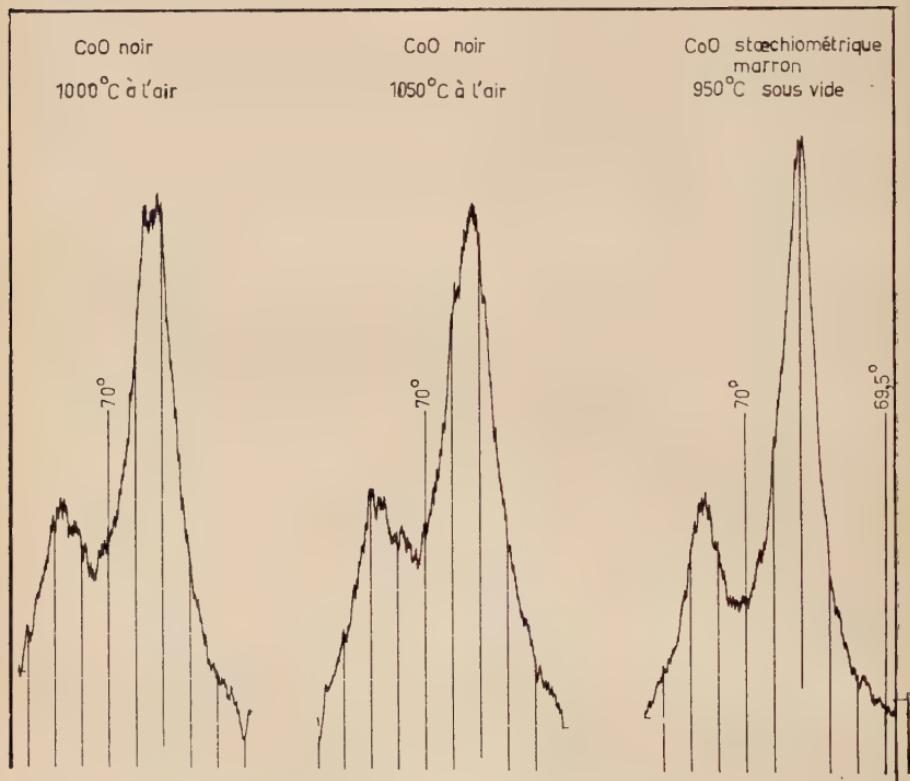


Fig. 21. — Enregistrement au diffractomètre de la raie (4, 0, 0) de divers échantillons de CoO rayonnement K α_1 et K α_2 du cobalt.

résultats peuvent concorder avec ceux de Greenwald (58) réalisés entre 215 et 330° K qui laisseraient cependant supposer vers 80° K une valeur de c/a plus faible.

On peut voir sur le tableau III que le paramètre des solutions solides $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}$ suit la loi de Végard avec une très bonne approxima-

(58) S. GREENWALD, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 396.

tion. Nous retrouvons donc un résultat analogue à celui du système LiFeO₂ — Ni₂O₂.

TABLEAU III

Paramètres des solutions solides Li_xFe_xCo_{1-2x}O (Å).

x	0	0,10	0,166	0,25	0,333	0,5
a	4,2612	4,2400	4,2265	4,2090	4,1920	4,1575
Paramètre calculé	4,2505	4,2260	4,2093	4,1920		

Cependant, le passage du cobalt de l'état bivalent à l'état trivalent se traduit par une contraction très importante du rayon ionique. Johnston et coll. (44) donnent pour ces cations des rayons de 0,783 Å et 0,644 soit $140 \cdot 10^{-3}$ Å de différence. Le fait que la loi de Végard soit suivie à l'ambiante prouve, semble-t-il, que l'oxydation du fer est plus préférentielle que dans le cas du système LiFeO₂ — NiO.

Une étude à température élevée aurait été intéressante ; malheureusement, le contrôle de l'atmosphère du dilatomètre était difficile et la stabilité sous vide des solutions solides LiFeO₂ — CoO est bien moindre que celle des solutions solides LiFeO₂ — NiO.

4° Solutions solides LiFeO₂ — MnO (59).

a) Préparation et composition chimique. — Hahn et Muan ont récemment montré (37) que les oxydes MnO et NiO formaient des solutions solides cubiques dans tout le domaine de concentration après chauffage à 1 100° C. Ils ont montré de plus que ce système obéissait à la loi de Végard. Nous avons préparé des solutions solides LiFeO₂ — MnO par chauffage à 950° C sous argon purifié par passage sur du zirconium chauffé à 850° C.

L'oxyde MnO, vert vif, cubique à température ordinaire, a été obtenu par réduction d'oxydes plus riches en oxygène par l'hydrogène à 800° C.

La composition chimique en fer et manganèse a été vérifiée par dosage complexométrique (60) à l'aide de l'acide 1,2-diaminocyclohexane N,N,N',N'-tétracétique (complexon IV). Le fer est dosé à

(59) M. FAYARD, *C. R.*, 1961, **253**, 650 et 1962, **254**, 302.

(60) R. PRIBIL, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 1955, **20**, 162.

pH 2 à une température de 45° C environ, en présence d'acide sulfo-salicylique. Il est ensuite masqué par la triéthanolamine après adjonction d'un peu d'hydroxylamine. Le manganèse est alors dosé à pH 10 avec le noir ériochrome T comme indicateur coloré.

Comme dans les autres systèmes que nous avons étudiés nous avons ajouté 2 à 3 p. 100 de lithium pour compenser les pertes par volatilisation.

b) Variation du paramètre avec la composition. — Les solutions solides sont homogènes dans tout le domaine de concentration. Elles sont toutes d'un noir intense sauf pour des compositions différentant de MnO ou de LiFeO₂ de 1 p. 100 au plus.

La mesure des paramètres a été effectuée comme pour les autres systèmes à l'aide d'un diffractomètre à compteur aux grands angles. Le rayonnement employé était alors celui du fer. On utilisait aussi

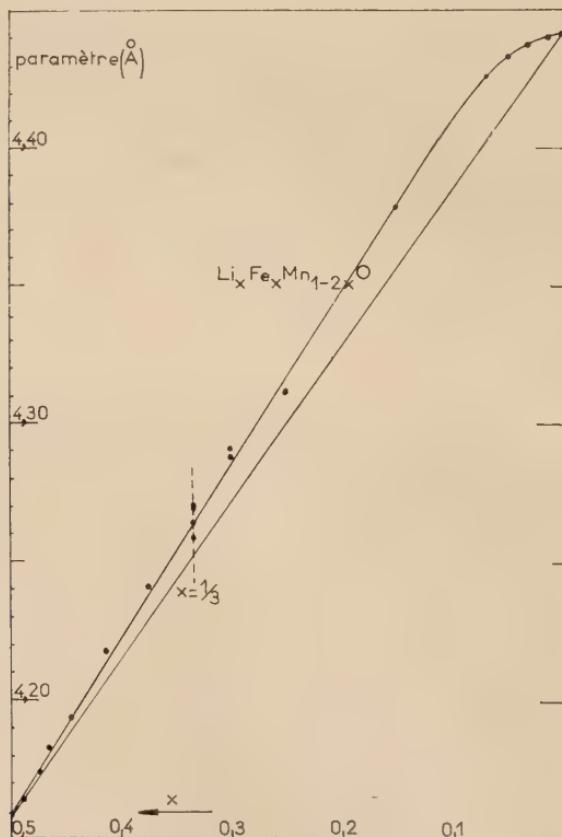


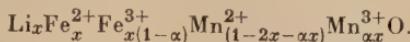
Fig. 22. — Variation du paramètre cristallin des solutions solides LiFeO₂ — Mn₂O₃.

un cristal courbe qui donnait un rayonnement monochromatique :

$$\lambda K\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA} \quad \lambda K\alpha_2 = 1,93991 \text{ \AA}.$$

La figure 21 montre la variation du paramètre en fonction de la composition. Nous pouvons constater que le paramètre, sauf peut-être au voisinage de LiFeO₂, présente des écarts positifs importants à la loi de Végard.

Avec les mêmes notations que dans l'étude de LiFeO₂ — NiO, nous écrivons une solution solide :



La relation $Fe^{3+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$ est sans doute fortement déplacée vers la droite ; donc la constante de l'équilibre :

$$K = \exp. \frac{-\Delta G_0}{kT} = \frac{x\alpha^2}{(1-2x-\alpha x)(1-\alpha)}$$

est supérieure à 1.

Le paramètre cristallin a_x est encore donné par la relation :

$$a_x = a_x^0 + 2x\alpha[R_{Fe^{3+}} - R_{Fe^{2+}} + R_{Mn^{3+}} - R_{Mn^{2+}}].$$

Nous allons voir que dans ce cas un modèle de représentation des ions par des sphères incompressibles est incompatible avec les résultats de l'expérience. Avec un tel modèle en effet, a_x^0 présenterait une variation linéaire puisque a_x^0 est le paramètre pour $\alpha = 0$ (ions fer trivalents et manganèse bivalents). D'autre part, nous avons vu que $\frac{d(\alpha x)}{dx}$ pour $x = 0$ est égal à -1 et à $+2$ pour $x = 0,5$ quelle que soit la valeur de K . Les tangentes aux deux extrémités de la courbe donnant les paramètres sont donc fixes et dans l'hypothèse des ions sphériques incompressibles se coupent sur la droite $x = 1/3$. Comme il n'en est rien ici nous voyons donc que certains ions au moins doivent avoir des rayons variables avec la composition.

L'oxygène, nous l'avons vu à propos des systèmes LiFeO₂ — NiO et LiFeO₂ — MgO, est susceptible de voir son rayon diminuer légèrement de MnO à LiFeO. Cette variation empêcherait d'obtenir une représentation du paramètre par deux droites dans le cas d'une oxydation totalement préférentielle du manganèse. L'évaluation de la différence $R_{Mn^{3+}} + R_{Mn^{2+}}$ conduite de la même façon que pour Ni et Co à l'aide des résultats de Johnston et coll. sur le système $Li_x Mn_{1-x} O$ nous donne approximativement $15 \cdot 10^{-3}$ Å.

Nous voyons qu'il s'ajoute à la courbe donnant a_x^0 des valeurs positives $30\alpha x \cdot 10^{-3}$ Å, ce qui conduit bien à un écart positif à la loi de Végard.

Cependant nous constatons que la variation de a_x au voisinage de LiFeO_2 suit à très peu près la loi de Végard alors qu'elle devrait s'en écarter davantage. A l'autre extrémité de la courbe, la variation des paramètres au voisinage de MnO est beaucoup plus lente que le calcul ne le prévoit. Ce qui revient à dire que la différence $R_{\text{Mn}^{2+}} - R_{\text{Mn}^{3+}}$ augmente fortement lorsqu'on passe de MnO à LiFeO_2 . La variation anormale du paramètre au voisinage de MnO est peut-être due à l'influence de défauts ponctuels (lacunes, etc.) bien que cette explication déjà avancée dans les systèmes $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}$ au voisinage de MeO soit très discutable.

Au voisinage de LiFeO_2 , la différence des rayons ioniques $R_{\text{Mn}^{2+}} - R_{\text{Mn}^{3+}}$ est sensiblement plus grande que $15 \cdot 10^{-3}$ Å. Nous avons peut-être ici affaire à un phénomène différent. On sait que le manganèse, comme le cuivre, placé dans des sites octaédriques d'oxygène peut échanger avec ces derniers des liaisons covalentes dsp^2 en forme de carré qui donnent à l'environnement de cet ion une déformation quadratique. Le recouvrement des orbitales est favorisé par une maille plus petite. Donc pour une maille qui va en diminuant le caractère covalent de l'ion Mn^{3+} va augmenter et le « rayon » de cet « ion » va diminuer. On peut voir dans la structure rhomboédrique de LiMnO_2 dérivée du type NaCl qu'a proposée Goodenough (51) que le rayon du manganèse trivalent est beaucoup plus petit que celui déduit par extrapolation des courbes donnant le paramètre de $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$. Au contraire, pour LiNiO_2 par exemple, qui est rhomboédrique dérivé de NaCl , l'ion Ni^{3+} a un volume très voisin de celui qu'il a dans la solution solide $\text{Li}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}\text{O}$.

Dans le système $\text{MnO} - \text{LiFeO}_2$, il apparaît donc que la variation du paramètre est conditionnée par un facteur supplémentaire qui est la nature des liaisons échangées par le manganèse et l'oxygène. Un modèle ionique tenant compte de la polarisabilité des ions oxygène et des phénomènes d'oxydo-réduction est en effet incapable d'expliquer la variation du paramètre que nous avons observée.

CONCLUSIONS

L'ensemble de ce travail a porté sur les propriétés d'oxydes mixtes cristallisant dans des systèmes du type NaCl ou en dérivant. La technique utilisée le plus généralement est la diffraction des rayons X (diagrammes de poudres obtenus avec un diffractomètre à compteur associé à un monochromateur à lame courbe).

Dans la première partie, nous avons étudié l'oxyde mixte LiFeO_2 . Ce dernier se présente sous l'une des trois formes possibles : C désordonnée, cubique à faces centrées du type NaCl , Q_I et Q_{II} quadratiques

dérivant de C par mise en ordre des cations. Les rapports c/a des paramètres cristallins sont voisins respectivement de 2 et de 1.

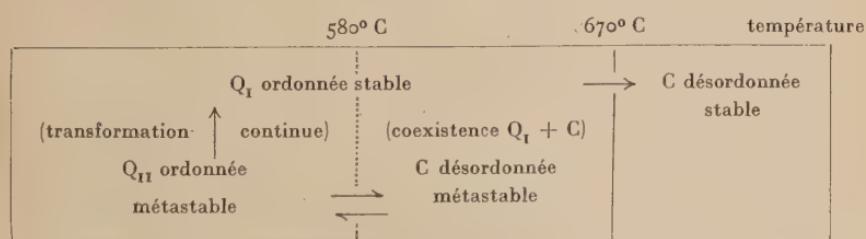
Les écarts à la stoechiométrie sont notables pour les excès de lithium. On obtient par oxydation d'une partie du fer, sans doute à l'état Fe⁴⁺, un semi-conducteur à valence contrôlable dont la structure reste cubique. Si l'on diminue la proportion de lithium, on voit apparaître très vite LiFe₅O₈. A basse température, on obtient, en équilibre, LiFe₅O₈ et LiFeO₂, tous deux ordonnés. Nous avons enfin constaté que l'ordre n'apparaît qu'au voisinage immédiat de la stoechiométrie. Les écarts de composition chimique perturbent donc l'ordre beaucoup plus fortement que dans le cas des alliages. Ce phénomène est assez fréquent dans le cas des composés ioniques. Il nous semble lié à un ordre qui apparaît sur les anions qui se distinguent les uns des autres dans Q_I par leur polarisation. L'importance de la polarisation de l'oxygène apparaît très fréquemment dans cette étude d'oxydes mixtes où les cations ont des valences différentes.

Après avoir préparé la forme Q_{II} pure, nous avons montré que cette forme est métastable vis-à-vis de Q_I, à toute température. Elle n'apparaît que transitoirement puis se transforme en Q_I. L'apparition de Q_{II} à partir de C se fait dans une transformation par germination et croissance. Par contre, la monotropie Q_{II} → Q_I est un processus continu et nous avons obtenu toute une série de phases quadratiques intermédiaires, dont les caractéristiques varient de façon continue.

Une étude cinétique de cette transformation a permis la détermination précise de l'énergie d'activation à un degré d'avancement donné de la réaction. Cette énergie, qui paraît liée à la diffusion des cations dans l'oxyde, varie du début à la fin de la transformation.

Nous avons déterminé la température critique de transformation ordre-désordre relative à Q_{II}. Elle est de 580° C environ. Celle de Q_I est de 90° C plus grande. L'ordre des températures de transition est bien celui que laisse prévoir la métastabilité de Q_{II} vis-à-vis de Q_I.

Enfin la transformation C → Q_I se fait par l'intermédiaire obligatoire de Q_{II}. Elle n'a donc pas lieu au-dessus de la température de transition de Q_{II} c'est-à-dire entre 580 et 670°C. Dans cet intervalle de température, les deux formes Q_I et C coexistent sans se transformer. Le schéma suivant résume les relations entre les diverses formes :



Le calcul de la constante de Madelung pour les trois réseaux conduit à attribuer à Q_{II} une énergie électrostatique plus basse que celle de Q_I . Il faut donc faire intervenir dans Q_I une interaction autre que purement électrostatique, qui abaisse l'énergie de la forme Q_I puisque cette dernière est la forme stable. Nous pensons qu'il s'agit de l'interaction des moments dipolaires des ions oxygène. D'autre part, l'importance des effets énergétiques électrostatiques implique sans aucun doute l'existence dans la forme désordonnée d'un ordre à petite distance important.

Nous avons, dans la deuxième partie, étudié les solutions solides de LiFeO_2 avec les oxydes MgO , NiO , CoO et MnO .

On trouve dans tous ces systèmes une solubilité totale des deux oxydes sans écart à la symétrique cubique.

Les solutions solides $\text{Mg}_2\text{O}_2 - \text{LiFeO}_2$ ont des paramètres cristallins qui s'écartent par excès de la loi de Végard. Quant aux paramètres des systèmes $\text{LiFeO}_2 - \text{Ni}_2\text{O}_2$ et $\text{LiFeO}_2 - \text{Co}_2\text{O}_2$, ils varient linéairement avec la composition à température ordinaire.

Cependant, l'étude à basse température du paramètre des solutions solides $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{O}$ nous a permis de retrouver des écarts à la loi de Végard dans le même sens que pour $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{O}$. A température élevée les paramètres des solutions solides $\text{LiFeO}_2 - \text{Ni}_2\text{O}_2$, que nous avons déterminés par dilatométrie, présentent des écarts à la loi de Végard par défaut.

Nous pensons que nous avons la superposition de deux phénomènes agissant en sens inverse dans le système $\text{LiFeO}_2 - \text{Ni}_2\text{O}_2$.

1^o Le rayon ionique de l'oxygène croît de LiFeO_2 à NiO car sa polarisation diminue. Nous pensons que ce phénomène est, à lui seul, responsable des écarts à la loi de Végard du système $\text{LiFeO}_2 - \text{Mg}_2\text{O}_2$. Une diminution de 10^{-2} Å du rayon de l'ion oxygène suffit pour expliquer ces écarts.

2^o La réaction d'oxydo-réduction :



diminue le rayon moyen de l'ion de transition car l'augmentation du rayon du fer dans le passage de l'état trivalent à l'état bivalent est inférieure à la diminution du rayon du nickel dans le passage inverse.

A basse température la réaction d'oxydo-réduction devient négligeable et l'on retrouve (comme dans le cas de MgO) le premier phénomène seul, alors qu'à température élevée la répartition de la troisième charge positive sur les ions fer et nickel devient statistique et le deuxième phénomène vient se superposer au premier.

La dilatométrie et la mesure des résistances électriques nous ont permis de mettre en évidence l'interaction antiferromagnétique des ions nickel dans les solutions solides riches en nickel alors que la déformation rhomboédrique de NiO a disparu.

Enfin, dans l'étude des solutions solides $\text{Li}_x\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$, les écarts à la loi de Végard sont à la fois dus à la réduction du fer par le manganèse et à la variation du « rayon » de « l'ion » manganèse avec la composition.

Considérons d'une façon générale des solutions solides où entrent des cations de charges différentes dans des sites cristallographiques équivalents. Il n'est pas possible de considérer que ces ions sont rigoureusement équivalents à un ion unique dont la charge respecte la neutralité électrique de l'ensemble. En plus des phénomènes d'ordre à courte distance, d'origine élastique ou électrostatique, il faut tenir compte de la modification de l'état de polarisation des anions. Le rayon « ionique » moyen de l'ion « équivalent » sera aussi modifié par les phénomènes d'oxydo-réduction possibles entre les cations. Enfin, la nature des liaisons échangées entre les anions et les cations peut entraîner une variation supplémentaire de la distance interionique.

Tout au long de cette étude nous avons été amenés à attribuer une grande importance à la polarisation (asymétrique) de l'ion oxygène pour expliquer les phénomènes rencontrés. Il nous semble que cette polarisation doit jouer un rôle notable dans les propriétés structurales des oxydes mixtes où des cations de charge différente créent un environnement asymétrique de l'ion oxygène.

(Centre d'Études de Chimie Métallique
du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine).

ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES DANS LE SYSTÈME ZIRCONIUM-TUNGSTÈNE-BORE (*)

Par JACQUES HELGORSKY

INTRODUCTION

L'étude des borures ternaires est récente. En 1953, Steinitz et Binder ont établi l'existence des composés Mo_2CoB_2 et Mo_2CoB_4 (¹).

Wittman, Nowotny et Boller ont déterminé des solutions solides entre les borures dans le système Ti — Mo — B (²).

Le système Th — W — B a révélé un composé ThWB_4 (³).

Notre travail se propose d'étudier les réactions dans l'état solide du système zirconium-tungstène-bore.

Il comporte quatre parties :

— Système tungstène-bore avec quelques propriétés des borures de tungstène.

— Système zirconium-tungstène : synthèse directe et réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

— Système zirconium-bore.

— Système ternaire zirconium-tungstène-bore.

La plupart des expériences ont été effectuées sous pression réduite (10^{-3} mm de mercure), à 1400° .

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

(¹) R. STEINITZ et I. BINDER, *Powder Met. Bull.*, 1953, **6**, 123.

(²) A. WITTMAN, H. NOWOTNY et H. BOLLER, *Monatsh. Chem.*, 1960, **91**, 608.

(³) D. T. PITMAN et D. K. DAS, *J. Electro. Soc.*, 1960, **107**, 763.

CHAPITRE PREMIER

Les borures de tungstène.

La première étude systématique du système tungstène-bore est due à Kiessling (⁴) et ses recherches furent confirmées par Brewer (⁵). Plusieurs borures ont été individualisés par ces auteurs.

W_2B cristallise dans le système quadratique de $CuAl_2$.

WB cristallise dans le système quadratique ; il n'est pas stoechiométrique : son domaine d'existence varie de 48 à 51 atomes de bore p. 100.

Post et Glaser ont établi l'existence d'une forme orthorhombique de WB à 2 000° (⁶).

W_2B_5 cristallise dans le système hexagonal.

I. — Technique et analyse.

A. Appareillage. — Les expériences, faites jusqu'à 1 450° sont effectuées dans un tube réfractaire « pythagoras » (*) et les températures sont repérées par un couple Pt/Pt-rhodium.

Au-dessus de 1 450°, les expériences sont effectuées dans un tube en alumine frittée et les températures sont repérées par un pyromètre optique de Ribaud, à disparition de filament.

Le four électrique utilisé est du type Chaudron-Garvin (Culmann, constructeur) avec refroidissement par eau permettant une baisse rapide de température. Les expériences sont réalisées sous un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure.

B. Mode opératoire. — Le tungstène employé est un produit commercial, titrant 99,5 p. 100, fourni par Prolabo. Le bore utilisé provient de la Borax Consolidated Ltd. ; ce produit contient de 95 à 96 p. 100 de bore total ; quatre éléments étrangers y figurent :

Le magnésium	0,9 p. 100
Le fer.	0,1 "
Le silicium	0,1 "

L'oxygène, qui en est l'impureté principale, et dont une partie est vraisemblablement combinée au bore, ce qui réduit d'autant le pourcentage de bore libre.

(⁴) R. KIESSLING, *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 893.

(⁵) D. L. BREWER, D. L. SAWYER, D. H. TEMPLETON et C. H. DAUBEN, *J. Am. Cer. Soc.*, 1951, **34**, 173.

(⁶) B. POST et F. W. GLASER, *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1050.

(*) Réfractaire silico-alumineux permettant de travailler sous vide jusqu'à 1 400° C.

Le tungstène et le bore sont mélangés dans les proportions voulues, broyés et pastillés sous une pression de 20 t/cm² et chauffés dans une nacelle en alumine frittée.

C. Méthodes d'analyse. — **1^o Analyse radio cristallographique.** — Les diagrammes de rayons X sont effectués avec le montage Seeman-Bohling symétrique par transmission, avec monochromateur. Les borures de tungstène obtenus sont parfaitement cristallisés : leurs diagrammes de poudre sont très nets.

Au contraire, le bore ne peut être identifié par l'analyse radio cristallographique à cause de son faible degré de cristallisation. La détermination du bore libre mélangé avec un borure de tungstène n'est possible que par une méthode d'analyse quantitative qui permette de distinguer le bore libre du bore combiné.

2^o Analyse chimique. — **SÉPARATION DU BORE LIBRE ET DU BORE COMBINÉ.** — Les essais de solubilisation des borures et du bore libre qui a subi un traitement thermique analogue ont montré que l'eau régale permet de les séparer. En effet, à 15° et après 1 heure, l'eau régale (2 HCl + 1 HNO₃) solubilise totalement le borure alors que le bore reste presque totalement insoluble comme l'indique le tableau I.

TABLEAU I

Température	Temps	Poids de bore avant réaction	Poids de bore après réaction
15°	30 minutes	98,5 mg	97,6 mg
15°	1 heure	133,4 mg	129,9 mg
15°	2 heures	Le bore commence à être attaqué	
25°	30 minutes	Le bore commence à être attaqué	

Ce tableau montre que les conditions de temps et de température qui permettent la différenciation des deux produits sont très strictes.

Pour séparer le bore libre du bore combiné, 2 dg de produit sont soumis à l'action de 30 cm³ d'eau régale, à 15°, pendant 1 heure, avec agitation mécanique. Le produit insoluble est ensuite centrifugé et lavé d'abord à l'ammoniaque diluée pour dissoudre les oxydes de tungstène qui auraient pu se déposer, puis à l'eau distillée et à l'alcool. Le bore résiduel est enfin séché et pesé.

ANALYSE DE LA SOLUTION DE BORURE DE TUNGSTÈNE. — *Dosage du tungstène.* — La solution est neutralisée par de la soude concentrée, puis complétée à 100 ml avec de l'eau distillée. 50 ml de la solution sont amenés en milieu acide par 15 ml de HCl 12 N et chauffés au bain-marie pendant 1 heure. WO_3 précipite partiellement et la précipitation est achevée par 5 ml d'une solution de cinchonine ; le précipité est porté à l'ébullition pendant 1/2 heure et laissé 1 heure au bain-marie.

La filtration est effectuée à froid sur filtre Durieux n° III bleu ; le précipité est lavé par une solution diluée de cinchonine, et séché à 70°. Le trioxyde de tungstène WO_3 , résidu de la thermolyse à 750° du tungstate de cinchonine, est pesé.

Dosage du bore. — La précipitation de WO_3 est effectuée comme précédemment, mais avec un condenseur à reflux pour éviter l'entraînement de l'acide borique ; toutefois, cette précipitation est effectuée sans cinchonine qui gêne le dosage du bore. En général la précipitation n'est pas complète car une partie de WO_3 est colloïdale. On laisse le précipité avec un excès d'acide nitrique pendant une dizaine d'heures. Le WO_3 est filtré ; le filtrat est neutralisé par de la soude concentrée puis évaporé pour réduire le volume. La solution est amenée à pH acide et bouillie avec un condenseur à reflux pour éliminer le gaz carbonique dissous. La solution est neutralisée par une solution de soude N/10 au virage du rouge de méthyle ($\text{pH} = 5,8$), puis additionnée de *d*-mannitol. Le complexe formé par l'acide borique avec le *d*-mannitol est titré par une solution de soude décinormale. Le point de neutralisation est déterminé sur la courbe de neutralisation, effectuée avec un pH-mètre Tacussel.

II. — Étude expérimentale.

A. Préparation des borures de tungstène. — Le tungstène chauffé sous vide à 1 400°, pendant 1 heure, perd moins de 1 p. 100 en poids ; le bore dans les mêmes conditions perd 2 à 3 p. 100. Ces pertes sont dues au dégazage auquel s'ajoute dans le second cas une volatilisation du bore et de ses impuretés. Les mélanges tungstène-bore chauffés dans les mêmes conditions donnent une perte supérieure à celle des constituants. Nous pensons que l'oxygène contenu dans le bore oxyde le tungstène et le trioxyde de tungstène formé se volatilise à 1 400°. L'analyse chimique confirme une perte de tungstène.

Nous allons étudier successivement les facteurs régissant les réactions à l'état solide entre le bore et le tungstène : proportions, température, temps.

1^o Influence de la concentration en bore. — Les expériences suivantes ont été effectuées à 1 400°, pendant 1 heure, sous un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure.

TABLEAU II

Rapport B/W	W	W_2B	WB	W_2B_5	WB_x
1/2	m	F			
1			F		
2			f	F	
3				F	f
4				F	F
5				F	TF
6				m	TF
8				f	TF
10				ttf	TF

A 1 400°, une nouvelle phase apparaît à partir de mélanges contenant au moins 3 atomes de bore pour 1 de tungstène, et elle coexiste

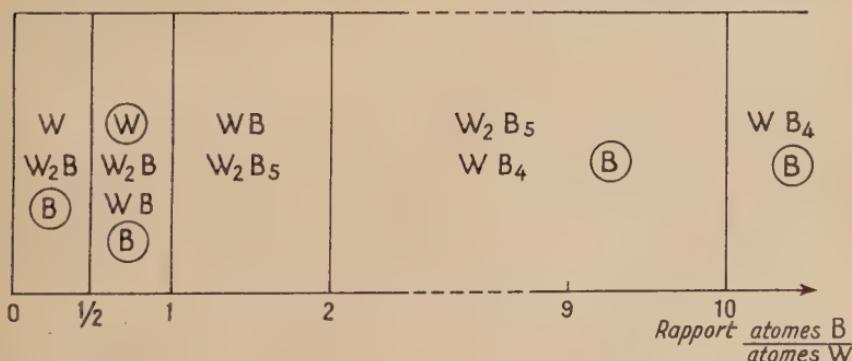


Fig. 1. — Domaines des phases dans le système bore-tungstène après 1 heure de chauffe à 1 400°.

Les phases cerclées sont présentes car les réactions ne sont pas complètes.

avec le borure W_2B_5 . En augmentant la teneur en bore, la phase W_2B_5 diminue progressivement pour disparaître à partir du mélange contenant 10 atomes de bore pour 1 de tungstène.

Corrélativement, la phase inconnue augmente en intensité et reste pratiquement seule pour ce dernier mélange.

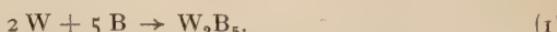
La figure 1 représente les domaines de présence des phases du système W — B, après 1 heure à 1400° .

2^o Influence de la température. — Pour des mélanges avec grand excès de bore (B/W compris entre 6 et 10), la phase W_2B_5 apparaît seule dès 1000° ; à 1100° , la phase inconnue apparaît, puis la phase W_2B_5 diminue quand on augmente la température entre 1200° et 1400° et corrélativement la phase inconnue augmente. À 1400° , et pour $B/W = 6$, le rendement de la formation de la nouvelle phase est le plus élevé; au-dessus de 1400° , cette dernière phase redonne W_2B_5 avec mise en liberté de bore. Le tableau III donne les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus pour un rapport B/W = 6.

TABLEAU III

Température	WB	W_2B_5	WB_x
1000°	f	F	
1100°		F	f+
1200°		F	F
1300°		m	F
1380°		f+	F
1400°		m	TF
1500°		F	f
1600°	f	F	

La réaction conduisant au nouveau borure commence dans tous les cas par la formation de W_2B_5 ; cette réaction est complète dès 1100° en présence d'un excès de bore :



A cette température, la phase inconnue apparaît au terme de la réaction :



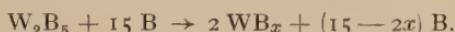
Cette réaction n'est pas complète à 1 400°.

On ne peut la rendre complète en élevant la température car la stabilité thermique de la phase inconnue est limitée.

La réaction (2) est incomplète, soit parce qu'elle est équilibrée, soit parce que la couche de phase inconnue qui se forme empêche la diffusion du tungstène et du bore et limite la réaction.

Dans les deux cas un excès de bore augmente la vitesse du mécanisme de diffusion du bore, qui est fonction du gradient de concentration entre le bore libre et le bore combiné.

Ainsi, à 1 400°, un mélange de 10 atomes de bore, pour 1 de tungstène, donne la phase inconnue pratiquement dépourvue de W_2B_5 , mais il reste du bore en excès :



3° Influence du temps de chauffage. — Le temps de chauffage a relativement peu d'influence sur les réactions conduisant aux borures. La réaction $2 W + B \rightarrow W_2B$ est incomplète après 1 heure à 1 400° : environ 60 p. 100 du bore s'est combiné ; après 6 heures de chauffage à 1 400°, 65 p. 100 du bore s'est combiné, ce qui montre que la réaction n'a guère progressé.

B. Propriétés des borures de tungstène. — **1° Étude du nouveau borure.** — **DÉTERMINATION DE LA FORMULE.** — L'application des méthodes d'analyse décrites ci-dessus indique que la composition correspond à WB_4 :

$$W = 80,95 \text{ p. 100} \quad B = 19,05 \text{ p. 100.}$$

TABLEAU IV

Poids de produit analysé	Bore libre	Tungstène analysé	Bore combiné analysé	P. 100 de W dans le borure	P. 100 de B dans le borure
203 mg	45,2	127	30	81	19
271,1 »	60,3	171,5	40	81,2	18,8
270,8 »	60,4	165,7	37,1	80,7	19,3
274,4 »	60,8	173,8	43	80	20

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE. — La structure de WB_4 a été déterminée avec les abaques de Bunn. Elle apparaît quadratique, avec les paramètres :

$$a = 6,34 \text{ \AA}, \quad c = 4,50 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,71.$$

WB_4 se différencie des tétraborures connus (⁷) qui sont aussi quadratiques, possèdent 4 molécules par maille, mais ont des paramètres sensiblement différents (tableau V).

TABLEAU V

Formule	Système cristallin	Groupe spatial	a en Å	c en Å	c/a
CeB_4	Quadrat.	D_{4h}^5	7,20	4,09	0,568
ThB_4	Quadrat.	*	7,25	4,11	0,567
UB_4	Quadrat.	*	7,075	3,97	0,562

Il existe un grand nombre de ces borures tous isotypes : CeB_4 , ThB_4 , UB_4 , auxquels viennent se joindre les tétraborures des terres rares.

En plus de WB_4 que nous avons identifié, deux tétraborures non isotypes du groupe de UB_4 sont signalés par la littérature : MnB_4 (⁸) et MgB_4 (⁹) ; leurs structures complexes ne sont pas connues.

Les tétraborures du type de UB_4 ont une structure intermédiaire entre celle des diborures et celle des hexaborures ; la disposition des atomes de bore est une combinaison du réseau hexagonal plan caractéristique des MB_2 et l'octaèdre tridimensionnel caractéristique des MB_6 . Le plus grand nombre de liaisons covalentes que puissent présenter les atomes de bore dans l'arrangement caractéristique des tétraborures est 5, et elles sont disposées octaédriquement. Les 5 liaisons covalentes ne peuvent être formées avec les électrons du bore qui a au maximum 3 électrons de valence, mais réclame environ 2 électrons additionnels aux atomes métalliques, comme l'ont démontré des calculs de mécanique quantique (¹⁰) (¹¹).

Selon Neshpor et Samsonov (¹²), la possibilité pour un métal de former des hexaborures est reliée à la valeur du premier et du second potentiel d'ionisation qui détermine la force de l'attachement des deux électrons externes.

(⁷) A. ZALKIN et D. H. TEMPLETON, *J. Chem. Physics*, 1950, **18**, 391.

(⁸) R. FRUCHART, *C. R.*, 1960, **252**, 2953.

(⁹) V. RUSSEL, R. HIRST, F. KANDA et A. KING, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 870.

(¹⁰) H. LONGUET-HIGGINS et M. ROBERTS, *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **224**, 336.

(¹¹) S. FLÖDMARK, *Arkiv Fysic*, 1955, **9**, 357.

(¹²) V. S. NESHPOR et G. V. SAMSONOV, *Russian J. of In. Chem.*, 1959, **4**, 893.

Templeton et Dauben⁽¹³⁾ ont montré que les paramètres des tétraborures des terres rares diminuent régulièrement avec leurs rayons ioniques. Post et coll.⁽¹⁴⁾ en ont déduit que la liaison entre le métal et le bore est probablement hétéropolaire. Il faut donc prévoir un transfert d'électrons du métal vers le bore. Théoriquement, le nombre d'électrons réclamés aux atomes métalliques sera inférieur dans le cas des tétraborures car tous les atomes de bore n'ont pas cinq liaisons covalentes : certains en ont trois comme dans les diborures.

Quoi qu'il en soit, la possibilité pour un métal de former des tétraborures est probablement reliée à son premier potentiel d'ionisation.

On constate, en effet, que tous les tétraborures du type UB_4 ont un premier potentiel d'ionisation inférieur à 6,8 eV ; au contraire, le tungstène, le molybdène, le manganèse, le magnésium, ont leur premier potentiel d'ionisation supérieur à 7,35 eV.

Ces métaux ne pourraient donc pas former de tétraborures de type ionique et, par suite, il n'est pas étonnant que leurs structures diffèrent de la structure commune à la majorité des tétraborures.

Le tableau VI présente la position des raies et leurs intensités dans le diagramme de poudre de WB_4 .

TABLEAU VI

<i>d</i> en Å observées	<i>d</i> en Å calculées	<i>hkl</i>	Intensités relatives
4,48	4,48	001	tf
3,65	3,66	101	F
3,147	3,17	III, 200	m+
2,58	2,59	201	TF
2,11	2,11	300	m+
2,00	2,00	310	TF
1,90	1,90	301	m
1,63	1,63	321	m+
1,572	1,58	222	f+
1,53	1,53	302	f+
1,49	1,49	312, 401, 330	m+
1,344	1,35	421	m+
1,341	1,35	203	m+
1,313	1,32	213	m
1,287	1,29	402	m
1,21	1,22	303	m+
1,18	1,22	520	m+

DENSITÉ. — Puisque le borure WB_4 est toujours mélangé à du bore, sa densité est calculée à partir d'une détermination faite sur un

⁽¹³⁾ D. H. TEMPLETON et C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5237.

⁽¹⁴⁾ B. POST, D. MOSKOWITZ et F. GLASER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1800.

mélange. Elle a été mesurée au pycnomètre, dans l'eau distillée à 25°, avec une poudre préalablement dégazée sous vide. Soit :

- y , poids de WB_4 dans le mélange.
- x , poids de bore dans le mélange.
- a , densité du bore dans le mélange.
- b , densité de WB_4 .
- c , densité du mélange.

La densité b du borure WB_4 se déduit de la relation :

$$x/a + y/b = \frac{x+y}{c}.$$

Densité à 25° du bore chauffé 1 heure à 1400° :

$$d_{25}^4 = 2,40.$$

Densité du mélange :

$$d_{25}^4 = 5,39.$$

Densité de WB_4 calculée à partir d'une analyse précédente :

$$45/2,40 + 157/b = 203/5,39 \quad b = d_{25}^4 = 8,30.$$

Soit a et c les paramètres de la maille quadratique, n le nombre de molécules par maille, m la masse moléculaire de WB_4 , la densité théorique est exprimée par la relation :

$$\begin{aligned} d &= \frac{nm}{a^2 c N} \\ d &= \frac{n \cdot 232,2}{(6,34)^2 \cdot 4,50 \cdot 10^{-24} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \\ d &= 2,1 n. \end{aligned}$$

Pour $n = 4$, on trouve une densité de 8,40.

Cette valeur est en accord avec celle déterminée par pycnométrie ; la maille cristalline contient donc 4 molécules par maille.

2º Propriétés chimiques des borures de tungstène. — ACTION DES ACIDES.
— Tous les borures de tungstène sont insolubles dans l'acide chlorhydrique 12 N à 20° C.

Ils sont solubles dans l'eau régale lentement à 20°, très rapidement à l'ébullition ; le tungstène précipite comme trioxyde jaune et le bore passe en solution comme acide borique.

Tous les essais effectués pour attaquer le bore libre seulement et obtenir WB_4 pur ont échoué : le bore libre et le bore combiné réagissent en même temps. Les réactions du bore libre et du bore combiné avec l'hydrure de calcium et le zirconium se produisent simultanément.

ment ; le tétraborure est transformé en borure inférieur. L'eau régale est le seul oxydant qui puisse les différencier.

Oxydation des borures de tungstène. — Les quatre borures de tungstène s'oxydent facilement sous courant d'oxygène. L'oxydation commence vers 400° , croît rapidement jusque vers 900° , où elle s'arrête ; l'oxydation semble commencer plus rapidement mais finir plus lentement pour les borures plus riches en bore. Ainsi, l'oxydation de W_2B est complète à 900° (¹⁵), celle de W_2B_5 se prolonge jusqu'à $1\ 000^\circ$. L'analyse radiocristallographique du produit final indique WO_3 , et B_2O_3 mal cristallisé. B_2O_3 fond vraisemblablement, formant un verre qui protège le borure de l'oxydation ; cela expliquerait que les borures plus riches en bore nécessitent une température un peu supérieure pour atteindre le palier (fig. 2).

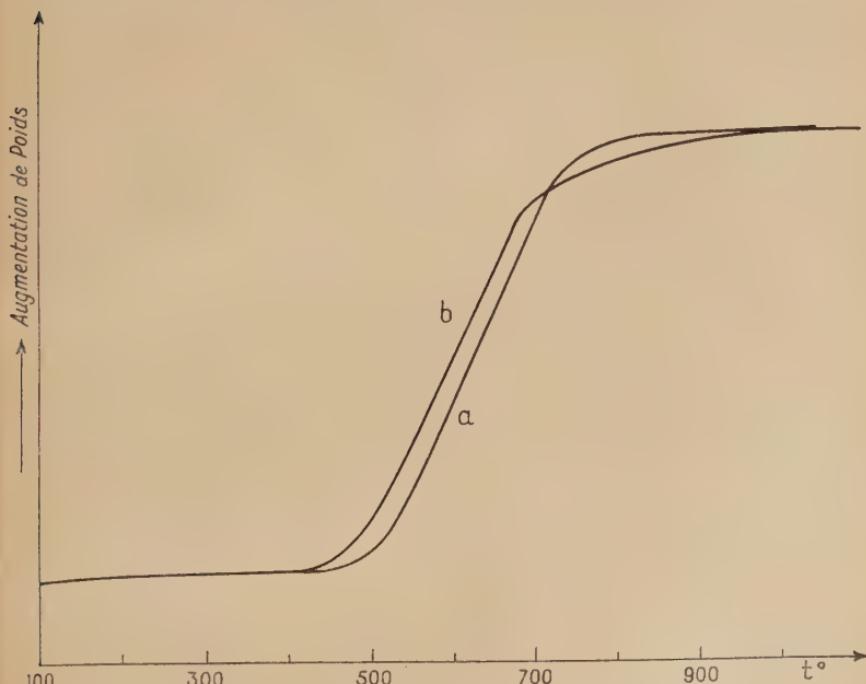


Fig. 2. — Oxydation des borures de tungstène.

Courbe a : oxydation de W_2B .

Courbe b : oxydation de W_2B_5 .

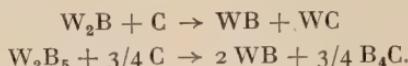
Action du carbone sur les borures de tungstène. — Plusieurs chercheurs ont étudié la stabilité des borures des éléments de transition

(¹⁵) A. ERB, *Ann. Chim.*, 1959, 4, 713.

en présence de carbone (¹⁶). Certains borures particulièrement instables ne peuvent être préparés dans un creuset de graphite à haute température.

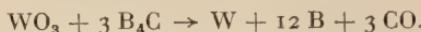
Nous avons étudié la stabilité des borures de tungstène par deux méthodes : soit en chauffant sous vide un mélange de carbone graphite et de borure, soit en chauffant à 1 600° les borures dans une nacelle de graphite et en atmosphère d'oxyde de carbone.

Nos expériences ont révélé un seul borure vraiment stable, le mono-borure WB. W₂B et W₂B₅ peuvent être préparés dans un creuset de graphite sans décomposition, mais ils réagissent avec le carbone graphite mélangé intimement à 1 400°. Ces deux borures conduisent à la phase stable WB :



WB₄ est le plus instable des borures de tungstène ; chauffé avec le carbone à 1 400°, il est décomposé en WB.

S'il est chauffé en atmosphère d'oxyde de carbone, il se décompose en W₂B₅. Ainsi, la réduction de WO₃ par B₄C conduit à W₂B₅ et non à WB₄ comme le laisseraient prévoir les proportions relatives de bore et de tungstène :



C. Recherche d'un borure de molybdène : MoB₄ (*). — Les éléments molybdène et tungstène sont voisins pour divers caractères dont le groupe chimique et le rayon ionique ; il était indiqué de rechercher un borure de molybdène isotype avec WB₄.

Le diagramme de phases du système Mo — B a été établi par Steinitz. Cinq borures ont été identifiés (⁴) (¹⁷) :

Mo₂B isotype avec W₂B.

MoB dimorphe ; les deux phases sont isotypes avec les phases borures de tungstène correspondantes.

Mo₂B₅ n'est pas isotype avec W₂B₅ — sa structure est orthorhom-bique — mais lui ressemble beaucoup.

Mo₃B₂ et MoB₂ sont des phases obtenues à haute température, la première par décomposition de Mo₂B à 2 000° C, la seconde par décomposition de Mo₂B₅ à 1 600° C.

1^o Analyse du borure de molybdène. — L'analyse des borures de molybdène est plus délicate que celle des borures de tungstène car il

(¹⁶) F. W. GLASER, *J. Metals*, 1952, **4**, 391.

(*) La préparation et l'identification des borures WB₄ et MoB₄ ont fait l'objet d'une publication antérieure : A. CHRÉTIEN et J. HELGORSKY, *C. R.*, 1961, **572**, 742.

(¹⁷) R. STEINITZ, I. BINDER et D. MOSKOWITZ, 1952, **4**, 983.

est difficile de précipiter le trioxyde de molybdène par simple chauffage en milieu acide. Nous avons dosé le bore total et le bore libre ; le bore combiné s'en déduit par différence.

DOSAGE DU BORE TOTAL. — Nous avons appliqué la méthode préconisée par Blumenthal (¹⁸). 1 dg de produit est fondu dans un creuset de platine avec 30 g d'un mélange Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Le produit fondu est extrait avec 50 ml d'une solution de HCl N. Cette solution est rendue basique par un excès de soude concentrée et diluée par 200 ml d'eau distillée, chauffée doucement à l'ébullition avec 10 g de BaCO_3 finement pulvérisé, puis laissée au bain-marie pendant 3 heures. Le précipité est lavé à l'eau chaude et filtré. Le filtrat basique est concentré à 150 ml, ramené à pH acide avec HCl concentré, et complété à 200 ml. L'acide borique est dosé avec le *d*-mannitol dans 20 ml de solution.

DOSAGE DU BORE LIBRE. — On réalise la dissolution du mélange dans l'eau régale, qui laisse le bore libre insoluble.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE. — La solution dans l'eau régale est portée à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses. On ajoute 30 ml de α -benzoïne-oxime (solution à 2 p. 100 dans l'alcool), puis de l'eau de brome saturée jusqu'à coloration jaune persistante. On finit la précipitation avec 5 ml de α -benzoïne-oxime et on laisse reposer 10 minutes. Le précipité de molybdate de α -benzoïne-oxime est filtré, lavé avec une solution diluée de α -benzoïne-oxime, séché et calciné à 550°.

2^o Étude expérimentale. — Pour des mélanges Mo — B avec un grand excès de bore nous avons obtenu un borure de molybdène, isotype avec WB_4 .

En opérant à 1 400°, avec 10 atomes de bore pour 1 de molybdène, la phase Mo_2B_5 est encore présente dans le mélange. Il faut au moins 15 atomes de bore pour obtenir le nouveau borure dépourvu de Mo_2B_5 .

3^o Analyse du borure. — L'analyse indique des titres de bore et de molybdène voisins de la composition théorique MoB_4 ; Mo : 68,81 p. 100; B : 31,19 p. 100.

4^o Structure. — MoB_4 cristallise dans le système quadratique ; ses paramètres sont les mêmes que ceux de WB_4 , soit :

$$a = 6,34 \text{ \AA} \quad c = 4,50 \text{ \AA} \quad c/a = 0,71.$$

(¹⁸) H. BLUMENTHAL, *Analyt. Chem.*, 1951, **23**, 992.

5° Densité. — La densité de MoB_4 déterminée au pycnomètre, à 25° est :

$$d_{25}^{\infty} = 4,8.$$

La densité calculée pour 4 molécules par maille est : 4,96.

CHAPITRE II

Système zirconium-tungstène.

Le système Zr — W a été étudié par Domagala et MacPherson⁽¹⁹⁾. Un seul composé est détecté : ZrW_2 , de structure cubique.

Avant de réaliser les réactions directes entre zirconium et tungstène, nous avons essayé de préparer les binaires par des moyens détournés :

Réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

Réaction du zirconium avec le monocarbure de tungstène sous vide.

Réaction du zirconium avec le monocarbure de tungstène sous atmosphère d'hydrogène.

I. — Réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

De nombreux travaux sur les réactions entre différents oxydes et le monocarbure de tungstène ont révélé le caractère réducteur de ce dernier. La réduction du bioxyde de titane a été étudiée dans notre laboratoire ; son mécanisme est complexe⁽²⁰⁾.

A. Allure de la réduction. — La figure 3 représente la variation de pression créée par l'action du monocarbure de tungstène sur le bioxyde de zirconium dans les proportions moléculaires de 4 à 1 ; l'échelle des pressions n'est donc pas graduée. L'augmentation de pression, due à la formation d'oxyde de carbone, commence d'une manière appréciable à 900° , se poursuit régulièrement jusqu'à $1\ 350^\circ$, puis s'accélère brutalement et se poursuit rapidement jusqu'à $1\ 450^\circ$,

⁽¹⁹⁾ R. DOMAGALA et D. MCPHERSON, *J. Metals*, 1953, **5**, 258.

⁽²⁰⁾ W. FREUNDLICH et F. A. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **90**, 557.

limite de nos expériences sous vide. La perte de poids qui en est corrélatrice permet de suivre quantitativement la réduction.

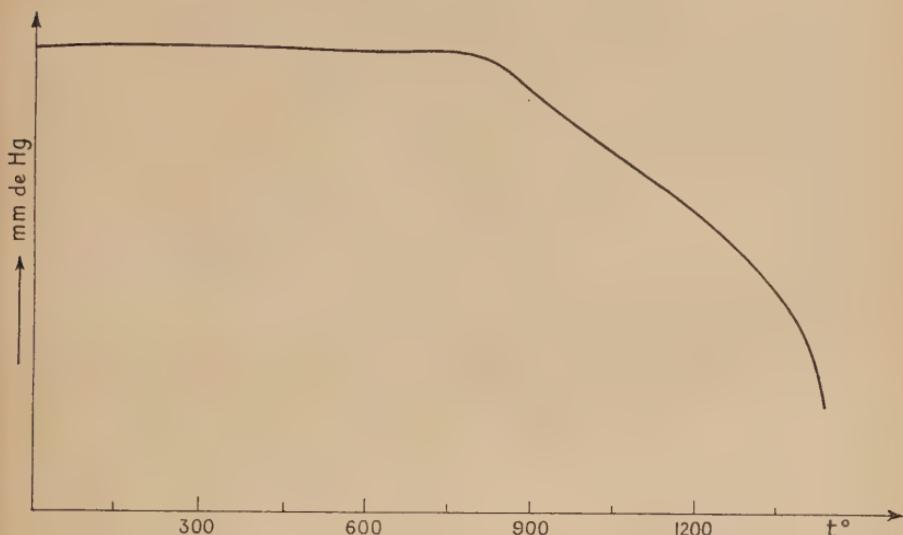


Fig. 3.

Le tableau VII représente les variations du rapport R de la perte de poids déterminée par l'expérience à la perte de poids correspondant à la réduction totale d'une molécule de ZrO_2 ; ce rapport $R = \frac{\Delta P}{2 \text{ CO}}$ ne peut varier qu'entre 0 et 1.

TABLEAU VII

Rapport WC/ZrO_2	Conditions	$R = \Delta P/2 \text{ CO}$
4	2 heures à 1 200° sous vide	0,21
4	2 heures à 1 300° sous vide	0,24
4	2 heures à 1 400° sous vide	0,45
4	2 heures à 1 450° sous vide	0,85
4	1 heure à 1 550° sous argon	0,99

La figure 4 représente la variation de R en fonction de la température. Elle montre que la réduction de ZrO_2 est lente et régulière jusqu'à 1350° , puis augmente brusquement.

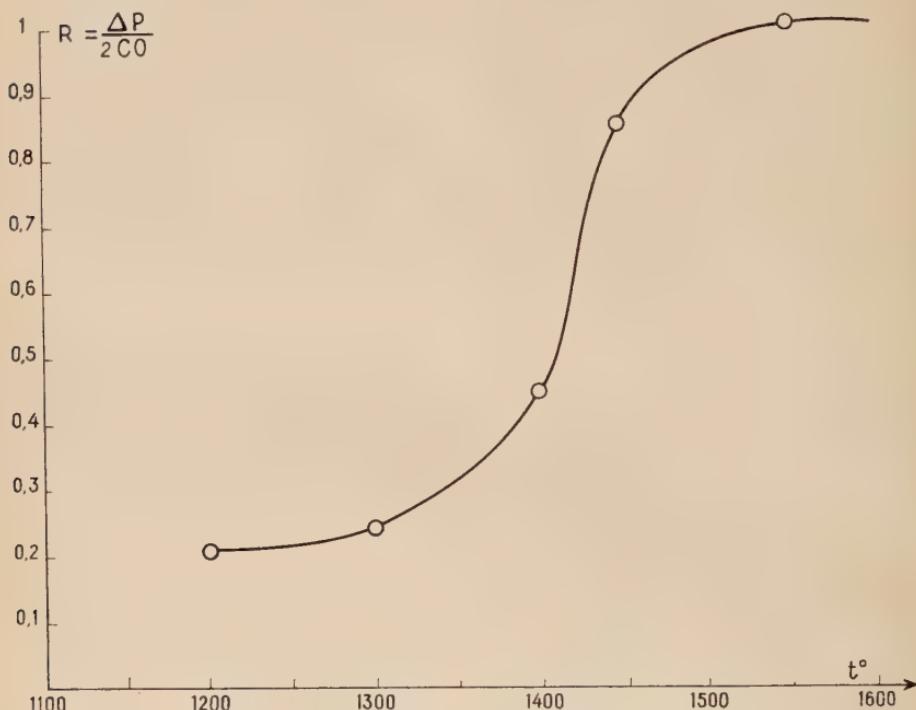


Fig. 4.

B. Étude de la réduction par analyse radiocristallographique. — Si la réduction se fait suivant le mécanisme défini pour TiO_2 (20) elle doit s'écrire :



L'analyse radiocristallographique des produits de la réaction entre 1000° et 1350° doit révéler l'hémicarbure de tungstène. Le tableau VIII montre que cet hémicarbure est absent au-dessous de 1400° ; il se forme au-dessus de 1400° , par action du tungstène sur le monocarbure restant. L'absence d'hémicarbure semble indiquer que ce dernier disparaît par une réaction intermédiaire du type :



x représente le nombre de molécules de W_2C qui intervient dans la réduction, il est compris entre 0 et 2 : $0 \leqslant x \leqslant 2$.

TABLEAU VIII

Rapport WC/ZrO ₂	Température	Phases					
		WC	TF	ZrO ₂	F	W	F
4	I 200°						
4	I 300°	WC	F	ZrO ₂	m	W	F
4	I 400°	WC	F	ZrO ₂	f+	W	F
4	I 450°	WC	m	ZrO ₂	f	W	m
4	I 550°			W	m	W ₂ C	F
						ZrC	f
						W	m
						W ₂ C	F
						ZrC	m

C. Réduction de ZrO₂ par l'hémicarbure de tungstène. — Le bioxyde de zirconium est réduit par l'hémicarbure de tungstène. La

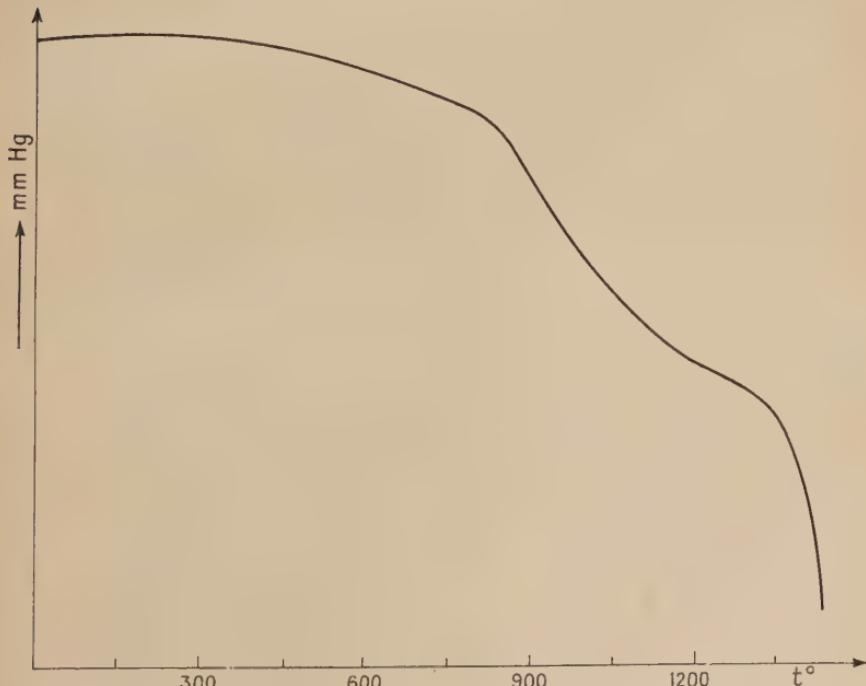


Fig. 5.

courbe de la figure 5 indique que la réduction commence à 900° , se poursuit régulièrement jusqu'à 1380° , puis augmente brutalement après 1400° . Le tableau IX montre que le tungstène est libéré, et le zirconium provenant de la réduction de ZrO_2 se retrouve sous forme de carbure.

TABLEAU IX

Rapport W_2C/ZrO_2	Température	ZrO_2	W_2C	W	ZrC	$R = \Delta P/2 CO$
I	1200°	F	F	m		0,083
I	1450°	m	m	F	f	0,18

D. Nature des produits résultant de la réduction de ZrO_2 . —

Il est intéressant de comparer la réduction de ZrO_2 par le monocarbure de tungstène à celle de TiO_2 (²⁰). Plusieurs constatations s'imposent :

La réduction de TiO_2 par WC est régulière jusqu'à 1400° ; elle est complète à cette température, alors que 45 p. 100 seulement de ZrO_2 sont réduits.

TiO_2 est réduit par l'hémicarbure de tungstène et le degré de réduction est supérieur à celui de ZrO_2 pour une même température : 35 p. 100 au lieu de 18 p. 100 à 1450° . La réduction de ZrO_2 semble continue jusqu'à 1400° , alors que celle de TiO_2 présente un temps d'arrêt entre 1200° et 1300° .

Pour un taux de réduction poussé il reste encore du bioxyde de zirconium ; lors de la réduction de TiO_2 , pour des taux de réduction bien plus faibles, la phase rutile n'apparaît plus. Cela signifie que pour un même degré de réduction, la réduction de ZrO_2 est poussée plus loin que celle de TiO_2 . Pour expliquer cette différence, il est nécessaire d'examiner les oxydes de titane et ceux de zirconium.

Les oxydes de titane stable connus sont assez nombreux (²¹) : TiO et Ti_2O_3 qui ont un grand domaine d'homogénéité.

Sept phases de formule Ti_nO_{2n-1} ont été détectées ; leurs formules extrêmes sont $TiO_{1,75}$ et $TiO_{1,90}$ et leurs structures ressemblent à celle du rutile.

Ainsi, même lorsque la réduction de TiO_2 est faible, la phase rutile disparaît, car tout le TiO_2 a la possibilité d'être réduit en un oxyde

(²¹) S. ANDERSSON, B. COLLEN, G. KRUUSE, U. KYULENSTIERN et A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1653.

inférieur thermodynamiquement stable. L'hémicarbure réalise cette réduction :

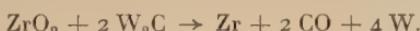


Le système zirconium-oxygène a été très étudié. En plus de ZrO_2 , des chercheurs russes signalent les oxydes ZrO et Zr_2O_3 (²²).

Domagala (²³), Kramers (²⁴) n'ont pas observé d'autre phase que ZrO_2 , toutefois ce dernier a réussi à stabiliser une phase cubique dans le domaine ZrO , par des métaux (Mg, Al, Ti). Il est probable que ZrO et Zr_2O_3 ne sont pas stables, et que leur stabilisation peut être obtenue par addition d'impuretés.

Ainsi, il nous paraît logique que la réduction de ZrO_2 soit plus poussée que celle de TiO_2 pour un même taux de réduction, car il n'existe pas de stade oxyde inférieur ZrO_{2-x} thermodynamiquement stable, auquel la réduction pourrait s'arrêter.

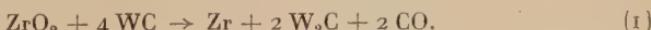
Cela est en accord avec le fait que la réduction de ZrO_2 par l'hémicarbure de tungstène montre du carbure de zirconium en phase faible. Celui-ci provient d'une réaction entre W_2C et le zirconium libéré par la réduction :



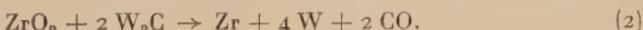
E. Réactions intervenant dans la réduction de ZrO_2 . — Le mécanisme est un peu différent suivant que l'on opère au-dessus ou au-dessous de 1 350°.

1^o Réactions au-dessous de 1 350°. — Deux réactions principales interviennent :

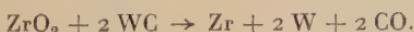
— Réduction par le monocarbure de tungstène :



— Réduction par W_2C formé au cours de la réaction (1) :



La réaction globale s'écrirait :



En réalité, pour rendre cette réaction complète, il faudrait opérer à température plus élevée et le mécanisme réactionnel ne serait plus le même.

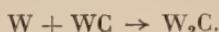
2^o Réactions au-dessus de 1 350°. — L'hémicarbure intervenant dans la réaction (2) n'est plus uniquement fourni par la réaction (1),

(²²) G. V. SAMSONOV, *Ukr. Khim. Zhur.*, 1957, **23**, 287.

(²³) R. F. DOMAGALA, *J. Metals*, 1954, **6**, 238.

(²⁴) W. KRAMERS et J. SMITH, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 1957, **56**, 590.

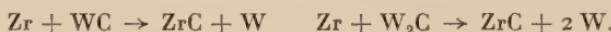
comme dans le cas précédent, mais aussi par union du tungstène et de son monocarbure :



La figure 5 montre que la réduction par W_2C augmente brutalement au-dessus de 1400° , c'est-à-dire au moment où ce dernier est en phase forte ; cette augmentation du taux de réduction est due vraisemblablement à une plus forte réduction par l'hémicarbure,

Il est impossible de différencier les mécanismes réactionnels au-dessus de 1400° par suite de la superposition des réactions secondaires :

— Carburation du zirconium par les carbures de tungstène :



— Formation de solutions solides de ZrC dans WC (25).

La réduction de ZrO_2 par WC ne conduit pas au composé ZrW_2 , car le zirconium et le tungstène libéré subissent une carburation avant de pouvoir s'unir.

II. — Étude de la réaction sous vide du zirconium avec le monocarbure de tungstène.

La réaction sous vide du zirconium avec le monocarbure de tungstène a été étudiée pour mettre en évidence la carburation du zirconium qui suit la réduction de ZrO_2 .

Le binaire ZrW_2 est obtenu, en plus du carbure de zirconium.

TABLEAU X

Rapport Zr/WC	Conditions	Zr	WC	W	W_2C	ZrW_2	ZrC	P. 100 de WC qui a réagi
3/2	30 minutes à 1100°	f	TF	m			f	22
3/2	1 heure à 1200°	f—	F	F		m—	m+	51
3/2	1 heure à 1300°	tf	m	m		F	F	81
3/2	1 heure à 1400°		f	m+	f	TF	F	89
3/2	2 heures à 1350°		f—	m	tf	TF	F	90
1	1 heure à 1400°		f—	TF	m	m—	F	
2	1 heure à 1400°		tf	f	ttf	TF	F+	

(25) M. T. TOMBREL, *Chimie des hautes températures*, mai 1954.

Nous avons détecté trois réactions indépendantes :
Carburation de zirconium :

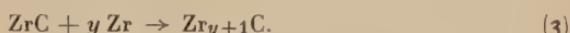


Cette réaction commence avant 1200° , mais elle n'est pas encore complète à 1400° .

Action du zirconium resté libre sur le tungstène libéré par la réaction (1) :



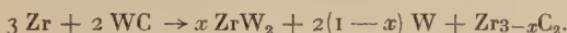
Action du zirconium en excès sur le carbure de zirconium :



Le rapport $\text{Zr}/\text{WC} = 3/2$ a été étudié dans le but de préparer ZrC stoechiométrique :

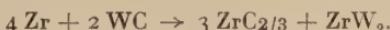


En réalité, nous avons obtenu la réaction globale :



La réaction (3) est vraisemblablement plus rapide que la réaction (2), puisque le zirconium est passé dans la phase carbure non stoechiométrique, au lieu d'avoir réagi avec le tungstène.

En opérant avec un excès de zirconium, le carbure limite est obtenu et le zirconium en excès peut transformer presque tout le tungstène en ZrW_2 :



Ce composé limite correspond à celui signalé par E. Rudy et coll. (26), qui ont étudié le carbure de zirconium non stoechiométrique en faisant réagir le zirconium avec un défaut de carbone. Il s'avère que ZrC est homogène entre 35 à 50 atomes p. 100 de carbone, à 1400° .

Nous avons préparé le carbure non stoechiométrique par une réaction directe entre le carbure stoechiométrique et le zirconium. Le carbure a été préparé par la réaction commune :



La figure 6 indique la variation de pression due au dégagement de CO en fonction de la température. La réduction commence à 600° , se poursuit lentement jusqu'à 1400° , puis évolue brutalement au-dessus de cette température. Au bout d'une heure

(26) E. RUDY, H. NOWOTNY, F. BENESOVSKY, R. KIEFFER et A. NECKEL, *Monatsh. Chem.*, 1960, 91, 176.

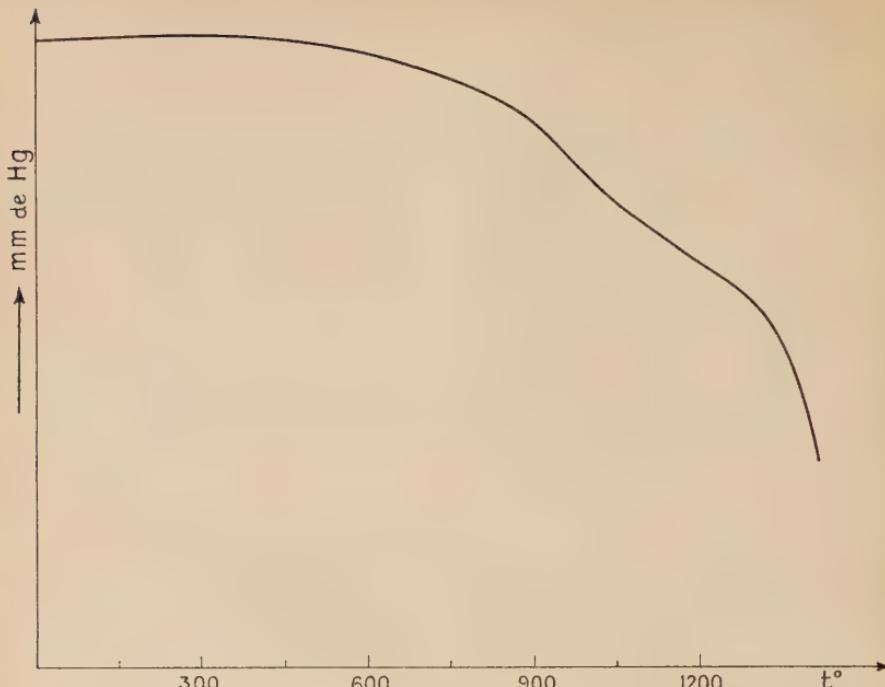


Fig. 6.

à 1 400°, la réduction n'est pas encore complète, mais le mélange chauffé à 1 600° sous atmosphère d'oxyde de carbone ne révèle à l'analyse radiocristallographique que la phase carbure. L'analyse chimique de ce carbure est effectuée dans un appareil doseur de carbone Guillemot-Hermann ; le zirconium est pesé comme ZrO_2 après oxydation sous courant d'oxygène, à 1 000°. Cette analyse indique un

TABLEAU XI

Mélanges	Conditions	ZrO_2	Zr	ZrC	P. 100 de Zr	P. 100 de C	Formules	Paramètres
$\text{ZrO}_2 + 3 \text{C}$	1 heure à 1 400°	F		F	85	13	$\text{ZrC}_{1,17}$	4,66 Å
$\text{ZrO}_2 + 3 \text{C}$	2 heures à 1 600°			F	85	13	$\text{ZrC}_{1,17}$	4,66 Å
$\text{ZrC} + \text{Zr}$	1 heure à 1 450°			F	92	7,1	$\text{ZrC}_{0,58}$	4,647 Å
$\text{ZrC} + 3 \text{Zr}$	1 heure à 1 450°		F	F				4,640 Å

excès de carbone qui provient de l'atmosphère d'oxyde de carbone ou du creuset en graphite dans lequel on a opéré. E. Rudy (26) et coll. indiquent que le carbone se dissout dans le carbure sans modifier le paramètre de la maille cubique. Nous avons réalisé la réaction du carbure stoechiométrique avec le zirconium à 1 450° sous vide. Le tableau XI montre qu'il y a eu réaction et formation du carbure non stoechiométrique. La différence entre les paramètres de la maille que nous avons calculés et ceux déterminés par Rudy provient vraisemblablement de ce que notre carbure contient des impuretés.

III. — Étude de la réaction entre le zirconium et le monocarbure de tungstène sous atmosphère d'hydrogène.

Nous avons étudié cette réaction dans le but de préparer directement ZrW_2 par :



Le carbone serait éliminé comme méthane, par union avec l'hydrogène.

Nous avons constaté les faits suivants :

— Il n'y a pas de perte de poids par élimination de carbone, mais un gain de l'ordre de 2 p. 100 qui est dû à l'oxydation du zirconium par l'oxygène résiduel contenu dans l'hydrogène, à 1 400°, même après passage sur de l'amiante platinée.

— L'analyse radiocristallographique des produits de la réaction révèle un composé zirconium-tungstène nouveau, de structure quadratique identique à W_5Si_3 ; nous lui avons attribué la formule W_5Zr_3 .

A. Formation de W_5Zr_3 en fonction du rapport Zr/W . — Si nous comparons les expériences du tableau XII aux expériences équi-

TABLEAU XII

Rapport Zr/WC	Conditions	WC	W_2C	W	ZrC	W_5Zr_3
1/2	1 heure à 1 400°	F	TF	f	m+	f
1	1 heure à 1 400°	f+	f+	TF	F	f
5/3	1 heure à 1 400°	ttf	tf	TF	TF	f
2	1 heure à 1 400°	ttf	tf	F	F	m

valentes sous vide, les produits de la réaction sont les mêmes, sauf la phase ZrW_2 qui est remplacée par la phase que nous formulons W_5Zr_3 . Lorsque la concentration en zirconium croît, cette phase augmente mais l'oxydation augmente aussi et fausse le mécanisme.

B. Formation de W_5Zr_3 en fonction de la température. — Nous avons cherché à favoriser la formation de cette phase en élevant la température. Le tableau XIII montre que les réactions conduisant à W_5Zr_3 sont favorisées par la température.

TABLEAU XIII

Rapport Zr/WC	Conditions	WC	W_2C	W	ZrC	W_5Zr_3
1 -	1 heure à 1480°	tf	m	TF	TF	F+
5/3	1 heure à 1500°	tf	m	m+	TF	TF

C. Étude de l'action de l'hydrogène. Mécanisme de la formation de W_5Zr_3 . — Nous avons cherché à déterminer le mode d'action de l'hydrogène par des mesures de pression d'un volume donné de ce gaz en fonction de la température.

1° Fixation de l'hydrogène par le zirconium. — Le zirconium absorbe l'hydrogène à 600°, puis le libère rapidement jusqu'à 840°, lentement ensuite ; à 1400°, il ne reste plus d'hydrogène absorbé (fig. 7). En réalité, l'hydrogène n'est pas absorbé mais se combine au zirconium. L'hydrogène combiné à 600° demeure à température ambiante et l'analyse radiocristallographique du produit révèle un hydrure ; un tel hydrure a été signalé par Vaughan (27) ; il est quadratique centré ($a = 4,97 \text{ \AA}$, $c = 4,44 \text{ \AA}$) et contient 64 p. 100 d'hydrogène environ, ce qui le situe dans le domaine de la phase ZrH_2 .

2° Fixation de l'hydrogène par un mélange 5 Zr + 3 WC à 1200°. — Le zirconium du mélange fixe l'hydrogène à 600°, puis le libère ensuite. A 1200°, la décomposition n'est pas complète, mais tout le zirconium est entré en réaction car, au refroidissement, on n'observe aucune fixation d'hydrogène à 600° (fig. 8). L'analyse radiocristallographique confirme ces résultats.

(27) D. A. VAUGHAN et J. R. BRIDGE, *J. Metals*, 1956, 8, 528.

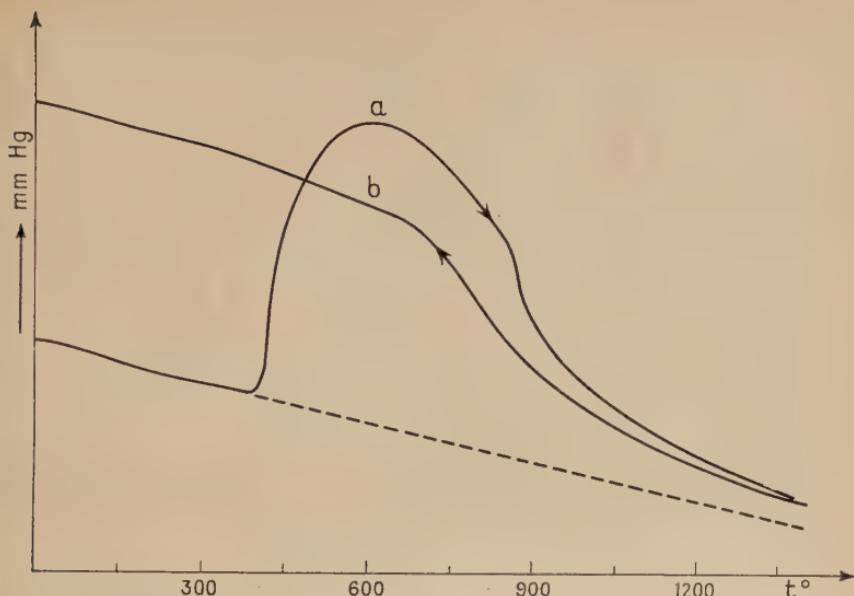


Fig. 7. — Fixation de l'hydrogène par un mélange 5 Zr + 3 WC.

Courbe *a* : pendant le chauffage.
Courbe *b* : pendant le refroidissement.

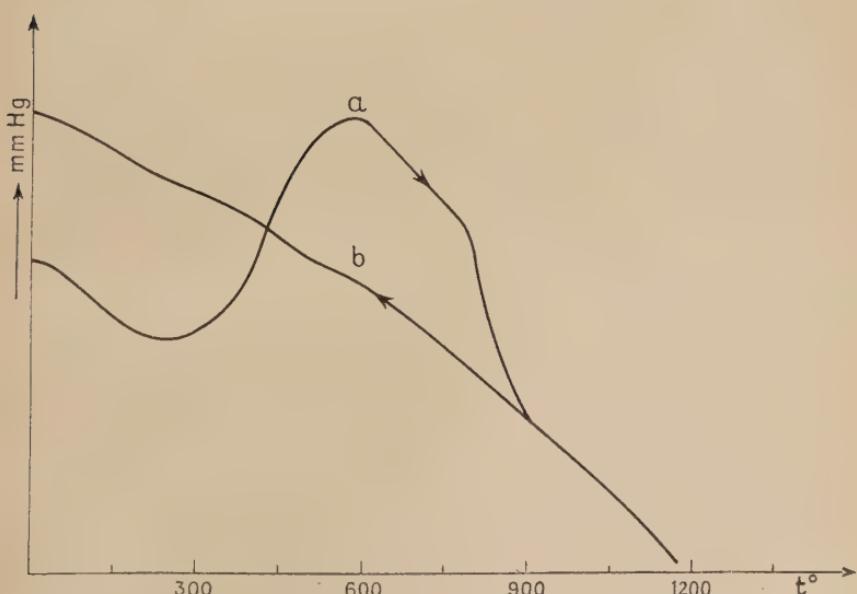


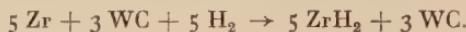
Fig. 8. — Fixation de l'hydrogène par le zirconium.

Courbe *a* : pendant le chauffage.
Courbe *b* : pendant le refroidissement.

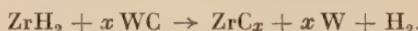
3° Fixation de l'hydrogène par un mélange 5 Zr + 3 WC à 1 400°. — Tout le zirconium libéré par l'hydrure est entré en combinaison avec le monocarbure de tungstène. L'analyse radiocristallographique révèle une phase inattendue ZrW_2 ; si l'expérience est poursuivie 1 heure à 1 400°, l'analyse indique que tout ZrW_2 s'est décomposé, avec apparition de la phase W_5Zr_3 .

Le mécanisme de la formation de W_5Zr_3 semble être le suivant :

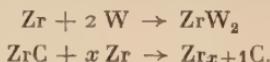
A 600° :



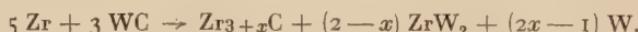
Entre 600° et 1 200° :



Entre 1 200° et 1 400°, les deux réactions connues suivantes :



Le bilan de la réaction globale à 1 400° est :



Décomposition de ZrW_2 sous atmosphère d'hydrogène :



TABLEAU XIV

Mélanges WC/Zr	Conditions	WC	W_2C	W	ZrC	ZrH_2	ZrW_2	W_5Zr_3
3/5	Montée à 600° puis refroidissement	F+					F	
3/5	Montée à 1 200° puis refroidissement	F			F	f	F	
3/5	Montée à 1 400° puis refroidissement	f+	f+	F	F			m
3/5	1 heure à 1 400°	ttf	tf	TF	F			f

D. Étude de la nouvelle phase W_5Zr_3 . — 1° Structure. — Nous avons indiqué les raies du diagramme de poudre de cette phase à l'aide d'abaques de Bunn. Ce composé cristallise dans le système quadratique centré; le diagramme X de poudre est quasi identique à celui de W_5Si_3 : paramètres, plans réticulaires, intensités relatives des raies (tableau XV).

La structure de W_5Si_3 a été déterminée par Aronsonn (28), elle est quadratique centrée et appartient au groupe spatial D_{4h}^{18} I4/mcm. Il est probable que le composé zirconium-tungstène appartient au même groupe spatial et correspond, par suite, à la formule W_5Zr_3 .

TABLEAU XV

W_5Zr_3 quadratique centrée $a = 9,50 \text{ \AA}$ $c = 4,85 \text{ \AA}$				W_5Si_3 quadratique centrée $a = 9,60 \text{ \AA}$ $c = 4,92 \text{ \AA}$		
$d \text{ \AA}$ observées	Intensités relatives	hkl	$d \text{ \AA}$ calculées	$d \text{ \AA}$ observées	Intensités relatives	hkl
6,73	f	110	6,72	6,79	tf	110
4,76	tf	200	4,75	4,80	tf	200
3,37	f	220	3,36	3,39	f	220
3,22	F	211	3,21	3,24	m+	211
3,01	F	310	3,00	3,03	m	310
2,46	m+	002	2,45	2,48	f+	002
2,38	f+	400	2,37	2,40	f	400
2,31	F	321	2,32	2,34	F	321
2,18	m+	202	2,18	2,21	f	202
2,13	F	420	2,12	2,14	m	420
2,08	TF	411	2,08	2,11	TF	411
1,99	F	222	1,98	2,00	m+	222
1,66	f+	332	1,66			
1,58	f	600	1,58			
1,53	m	213	1,52	1,51	f	213

Les paramètres de la maille quadratique centrée de W_5Zr_3 sont :

$$a = 9,50 \text{ \AA}, \quad c = 4,85 \text{ \AA}, \quad a/c = 1,94.$$

Nowotny (29) a réparti les composés du type Me_5Si_3 et Me_5Ge_3 en trois classes : deux à structure quadratique et une à structure hexagonale. Malgré la grande différenciation entre les caractères structuraux des éléments Si et Ge d'une part et de Zr d'autre part, nous pensons que le zirconium peut former des composés du type Me_5Zr_3 rentrant dans cette classification.

2° Stabilité de W_5Zr_3 . — A 1400° sous vide, il se décompose en ses éléments, mais il reste stable sous atmosphère d'argon.

A la température de sa formation il est instable en présence de carbone :



(28) B. ARONSONN, *Acta Chem. Scand.*, 1955, 9, 1107.

(29) H. NOWOTNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1886.

3^o Rôle de l'hydrogène dans la décomposition de ZrW₂. — Nous n'avons pu élucider le rôle de l'hydrogène, mais nous avons vérifié que c'est la nature chimique de ce gaz qui détermine la décomposition de ZrW₂; en effet, ZrW₂ se forme sous atmosphère d'argon et reste stable.

L'hydrogène n'intervient pas de façon sensible dans cette réaction, car nous n'avons pu observer aucune adsorption. L'hydrogène semble intervenir comme stabilisant de la phase W₅Zr₃, peut-être par une très faible dissolution dans la maille.

On retrouverait, ainsi, l'influence stabilisante par un élément de faible rayon atomique qui a été établie par Nowotny pour les composés Me₅Si₃ avec B, N₂, C.

IV. — Étude du système zirconium-tungstène par synthèse directe.

La seule phase observée par analyse radiocristallographique, dans le système Zr — W est ZrW₂ cubique. Elle n'a pas été préparée pure par synthèse, car il reste du tungstène et du zirconium qui n'ont pas réagi. A 1 400°, après 1 heure, 50 p. 100 du tungstène n'ont pas réagi; à 1 600°, la réaction n'est pas encore complète. On peut éliminer tout le tungstène en augmentant la vitesse de réaction par addition d'un excès de zirconium.

A. Propriétés chimiques de ZrW₂. — **1^o Action de l'oxygène.** — ZrW₂ est très oxydable. A 800° il est totalement oxydé en ZrO₂ et WO₃.

2^o Action du carbone. — ZrW₂ est détruit par le carbone à 1 400° avec formation des deux carbures ZrC et WC.

3^o Action du bore. — En ajoutant aux mélanges Zr — W une faible quantité de bore il se forme à côté de ZrW₂ une phase nouvelle que nous désignons par X.

Cette phase X peut être un nouveau binaire Zr — W ou un ternaire Zr — W — B.

Dans le premier cas, il faut admettre que le bore ou le ZrB₂ formé favorise la formation d'un composé qui n'apparaît pas à partir des deux corps simples Zr et W.

Dans le second cas il faut envisager une réaction conduisant à un ternaire qui contient une faible quantité de bore puisque la plus grosse partie est passée à l'état de ZrB₂.

La superposition des réactions, qui laissent un mélange, ne nous

TABLEAU XVI

Mélanges	Température	W	Zr	ZrW ₂	ZrB ₂	X
Zr + 2 W	1 400°	TF	f+	F		
Zr + 2 W + 1/2 B	1 400°	TF		F	f	m
Zr + W	1 400°	m+	m	F		
Zr + W + 1/2 B	1 400°	F+		F	f	m
2 Zr + W	1 600°		m+	F		
2 Zr + W + 1/2 B	1 600°		m	F	f	m

a pas permis d'élucider le mécanisme qui conduit à cette phase X, et de déterminer la composition chimique de cette phase.

Les raies principales de la phase X sont :

7,48 Å m+ 2,67 m 2,38 F 2,36 F 2,34 m 2,29 m+.

CHAPITRE III

Les borures de zirconium.

Le système zirconium-bore a été étudié par Glaser et Post (³⁰), Schelder (³¹), et Nowotny, Rudy, Benesovsky (³²).

Glaser et Post ont signalé trois borures :

— ZrB₂, stable jusqu'à son point de fusion 3 040° C.

— ZrB a un domaine de stabilité étroit. Il se prépare à 1 000° et se décompose à 1 200° ; une trempe très rapide est nécessaire pour l'amener à 15°.

— ZrB₁₂ se prépare au-dessus de 1 600° et fond au-dessus de 3 000°. Novotny, Rudy et Benesovsky (³²) ont établi un diagramme de phases du système zirconium-bore ; selon eux, ZrB s'obtient au-dessus de 1 500° et se décompose à 2 400° en une réaction péritectique conduisant à un mélange : liquide + ZrB₂ solide.

(³⁰) F. GLASER et B. POST, *J. Metals*, 1952, 4, 631.

(³¹) W. SCHEIDER, Thesis Techn. Hochsch., Graz, 1952.

(³²) H. NOWOTNY, E. RUDY et F. BENESOVSKY, *Monatsh. Chem.*, 1960, 91, 693.

I. — Étude expérimentale.

A. Préparation des borures de zirconium. — Nous avons porté à 1 400°, pendant 1 heure, des mélanges de zirconium et de bore. Ces réactions réclament un vide poussé (10^{-3} mm de mercure au moins) car le zirconium est très oxydable. La seule phase obtenue est le diborure ZrB_2 hexagonal.

TABLEAU XVII

Rapport B/Zr	ZrB_2	Zr
12	F	
8	F	
2	F	
1	F	f+
1/2	F	m

Nous avons fait les mêmes expériences sous atmosphère d'hydrogène, dans le but de réaliser l'action de l'hydrure de zirconium sur le bore ; dans ces conditions la seule phase stable est encore ZrB_2 .

Nous n'avons pas obtenu la phase ZrB cubique signalée par Glaser et Post (30), mais dans cet intervalle de température ZrB_2 commence à se former.

Au-dessus de 1 500°, les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'oxyde de carbone ; elles conduisent au diborure, mélangé avec une phase cubique dans les mélanges riches en zirconium. Cette phase peut être aussi bien ZrC que ZrB , car les spectres de Debye-Scherrer de ces deux phases sont identiques.

Nowotny (32) signale une dissolution du borure de zirconium dans le carbure de zirconium conduisant à un composé $Zr(B-C)$.

Le composé ZrB_{12} n'a pas été identifié même à 1 700° ; il est probablement instable en présence de carbone.

ZrB_2 est le seul borure de zirconium que nous ayons pu préparer. Il se forme à 1 400° par union des deux corps simples pris dans les proportions stœchiométriques. La réaction est rapide : entre une 1/2 heure et 1 heure. Elle est complète après 1 heure, car l'analyse radio cristallographique ne montre plus les raies caractéristiques du zirconium et l'analyse chimique ne révèle plus de bore libre.

ZrB_2 est insoluble dans l'acide chlorhydrique 12 N, mais rapidement soluble dans l'eau régale à froid.

Il est stable en présence de carbone ; il ne subit aucune altération lorsqu'il est chauffé à 1 600° dans un creuset de graphite sous atmosphère d'oxyde de carbone.

CHAPITRE IV

Étude sur le système ternaire zirconium-tungstène-bore (*).

Les chapitres précédents étudient les six phases binaires individuées, obtenues à 1 400° dans le système $\text{Zr} — \text{W} — \text{B}$, les éléments étant pris deux à deux.

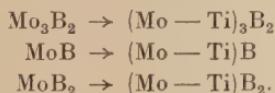
Il reste à rechercher si d'autres phases interviennent dans le ternaire : solutions solides ou composés définis.

Le borure de zirconium ZrB_2 n'est isotype avec aucun borure de tungstène, et d'autre part le rayon atomique du zirconium et celui du tungstène sont très différents :

$$r_{\text{W}} = 1,39 \text{ \AA}, \quad r_{\text{Zr}} = 1,60 \text{ \AA}.$$

On peut donc penser qu'il ne se formera pas de solutions solides entre ces borures. En réalité, des solutions solides limitées se forment parfois entre des composés qui ne sont pas isotopes ; ainsi Steinitz (33) signale que WB orthorhombique peut se dissoudre dans ZrB_2 hexagonal au-dessus de 1 600° C et en présence d'un excès de bore.

Un système assez voisin du système étudié, $\text{Ti} — \text{Mo} — \text{B}$, a fait l'objet de recherches (2) ; il révèle plusieurs phases ternaires en substituant partiellement Mo par Ti à partir d'un borure de molybdène. Le composé obtenu est isotype du premier :



L'échange du molybdène par le titane est favorisé par les valeurs respectives voisines des rayons atomiques du molybdène et du titane :

$$r_{\text{Mo}} = 1,39 \text{ \AA}, \quad r_{\text{Ti}} = 1,47 \text{ \AA}.$$

(*) A. CHRÉTIEN et J. HELGORSKY, *C. R.*, 1961, **253**, 2693.

(33) R. STEINITZ, *Powder Met. Bull.*, 1951, **6**, 54.

Il serait surprenant de trouver des phases de ce type dans le système Zr — W — B en raison de la disproportion des rayons atomiques du tungstène et du zirconium et de l'absence de borure de tungstène isotype du borure de zirconium, au moins dans l'intervalle de température considéré.

L'étude de ce système est précédée par quelques considérations thermodynamiques sur la stabilité des différents borures.

I. — Stabilité thermodynamique des borures de tungstène et de zirconium.

A. Généralités. — La stabilité est liée à l'enthalpie de formation qui, en principe, est accessible par différentes voies, mais les déterminations directes sont délicates. Les méthodes calorimétriques classiques ne peuvent être utilisées ici pour déterminer les chaleurs de formation. La calorimétrie par combustion donnerait des résultats incertains en raison de la quasi-impossibilité d'oxyder tout le bore, car l'oxydation en B_2O_3 se fait de plus en plus mal par suite de la formation d'un verre borique qui fait écran.

Brewer et Haraldsen⁽³⁴⁾ ont utilisé une méthode indirecte qui semble généralement applicable : la détermination des conditions d'équilibres réactionnels à haute température, dans les systèmes contenant les borures. La détermination des équilibres entre le graphite et les phases borures et carbures, ainsi que la détermination des équilibres entre l'azote et les borures et nitrures, peut donner des renseignements utiles.

D'une façon générale, l'équilibre entre deux métaux et le bore avec la détermination des phases formées peut exprimer la stabilité relative des borures.

La variation d'énergie libre ΔF lors d'une réaction chimique est exprimée par la relation :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

à température T° K et pression P .

ΔH est la variation d'enthalpie.

ΔS est la variation d'entropie.

L'enthalpie standard de réaction à la température T a pour expression :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2)$$

⁽³⁴⁾ L. BREWER et H. HARALDSEN, *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 102, 399.

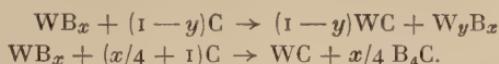
L'entropie standard de la réaction à T° K s'écrit :

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad , \quad (3)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

On sait qu'une réaction est possible, en principe, si sa variation d'énergie libre est inférieure à 0 ; elle est impossible dans le cas contraire. Le fait que $\Delta F < 0$ n'indique pas forcément que la réaction sera réalisable, car sa vitesse peut être insuffisante à la température choisie.

B. Stabilité des borures de tungstène. — Notre étude sur la stabilité des borures de tungstène en présence de carbone a manifesté deux types de réaction, suivant que le bore reste lié au tungstène sous une autre forme ou qu'il se carbure.



Nous admettrons que $\Delta F < 0$ si la réaction a pu être réalisée et $\Delta F > 0$ dans le cas contraire ; le borure est alors respectivement instable ou stable en présence de carbone.

La loi de Neuman-Kopp (1865) — la chaleur spécifique d'un composé solide est égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses constituants — amène une simplification des équations précédentes. En réalité la loi n'étant qu'approchée $\Delta C_p \approx 0$.

L'équation (2) se réduit donc à :

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{298}^0.$$

En conséquence : l'enthalpie standard ΔH d'une réaction dans l'état solide est pratiquement indépendante de la température.

Il en est de même pour l'entropie dans l'équation (3) :

$$\Delta S_T^0 \approx \Delta S_{298}^0 \approx \Delta S_0^0 \approx 0.$$

En tenant compte de ces approximations, l'énergie libre standard de la réaction :

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

peut s'écrire :

$$\Delta F_T^0 \approx \Delta H_{298}^0.$$

L'énergie libre standard de la réaction à toute température peut être remplacée par l'enthalpie de la réaction à 25° C.

Les tables indiquent pour une molécule-gramme de carbure :

Pour WC : $\Delta H_{298}^0 = -8,41$ kcal (35).

Pour ZrC : $\Delta H_{298}^0 = -44,4$ kcal (36).

Pour B_4C : $\Delta H_{298}^0 = -13,8$ kcal (37).

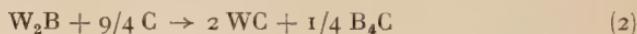
Écrivons les réactions suivantes :



$$\Delta H_{WB} + \Delta H_{WC} - \Delta H_{W_2B} < 0$$

$$\Delta H_{WB} - \Delta H_{W_2B} < -\Delta H_{WC}$$

$$\Delta H_{WB} - \Delta H_{W_2B} < 8,4 \text{ kcal/mole}$$



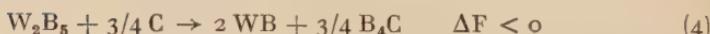
$$2 \Delta H_{WC} + 1/4 \Delta H_{B_4C} - \Delta H_{W_2B} > 0$$

$$\Delta H_{W_2B} < -21 \text{ kcal/mole}$$

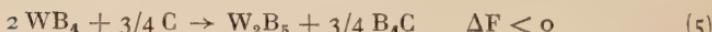


$$\Delta H_{WC} + 1/4 \Delta H_{B_4C} - \Delta H_{WB} > 0$$

$$\Delta H_{WB} < -13 \text{ kcal/mole}$$



$$2 \Delta H_{WB} - \Delta H_{W_2B_5} < 10,5 \text{ kcal/mole}$$



$$\Delta H_{W_2B_5} - 2 \Delta H_{WB_4} < 10,5 \text{ kcal/mole.}$$

Les relations précédentes permettent d'écrire que :

Pour WB : $\Delta H < -13$ kcal/mole.

Pour W_2B : $\Delta H < -21$ kcal/mole.

Elles expriment en outre les différences maximum entre les enthalpies de formation des différents borures, ainsi les valeurs de WB et W_2B diffèrent-elles au plus de 8,4 kcal/mole.

Nous avons ainsi déterminé la limite supérieure des ΔH des borures de tungstène. Pour localiser le domaine dans lequel se situe la valeur réelle, il faut déterminer une limite inférieure des enthalpies de formation.

Cette détermination a été faite en utilisant la réaction de l'azote à $1100^\circ C$, sur les borures de tungstène.

Kiessling et Liu (38) ont montré que, à cette température, tous les

(35) G. HUFF, E. SQUIETERI et P. SNYDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3380.

(36) K. K. KELLEY, Commun. privée citée par BREWER (34).

(37) VAN ARTSDALEN, Commun. privée citée par BREWER (34).

(38) R. KIESSLING et Y. H. LIU, *J. Metals*, 1951, **3**, 639.

borures de tungstène réagissent avec l'azote formant du nitrure de bore et libérant le tungstène :



On ne peut appliquer la loi de Neumann-Kopp aux nitrures ; le ΔC_p n'est pas négligeable puisqu'un corps gazeux — l'azote — intervient dans la réaction. L'entropie intervient dans le calcul de l'énergie libre de formation de BN.

Les données thermodynamiques de BN utiles ici sont ⁽³⁹⁾ :

$$\Delta H_{298}^0 = -60,7 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S_{298}^0 = -20,7 \text{ cal.degré/mole.}$$

Nous avons calculé l'énergie libre de formation de BN à 1373° K en utilisant les travaux de Kelley qui donnent les variations d'entropie et d'enthalpie de ce corps en fonction de la température ⁽⁴⁰⁾. On trouve :

$$\Delta F_1^{298} \text{ K} = -26 \text{ kcal/mole} \quad \Delta H_{\text{WB}} > -26 \text{ kcal/mole.}$$

Tous ces résultats permettent de localiser les enthalpies de formation des borures de tungstène :

$$\begin{aligned} -21 \text{ kcal} &> \Delta H_{\text{WB}_2} > -26 \text{ kcal} \\ -13 \text{ kcal} &> \Delta H_{\text{WB}_3} > -18 \text{ kcal} \\ -36 \text{ kcal} &> \Delta H_{\text{WB}_5} > -46 \text{ kcal} \\ -23 \text{ kcal} &> \Delta H_{\text{WB}_4} > -28 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

C. Stabilité du borure de zirconium ZrB_2 . — Ce borure est stable en présence de carbone.

La réaction :



est donc fictive et son $\Delta F > 0$.

On en déduit pour ZrB_2 :

$$\Delta H < -51 \text{ kcal/mole.}$$

En se basant sur la stabilité de ZrB_2 en présence d'azote à 1820° K, Brewer ⁽³⁴⁾ a pu préciser la limite inférieure :

$$\Delta H_{\text{ZrB}_2} < -77 \text{ kcal/mole.}$$

ZrB_2 a donc une enthalpie de formation très inférieure à celle des borures de tungstène, et on peut prévoir qu'il sera plus stable.

⁽³⁹⁾ A. DWORKIN, D. SAMSORE et E. VAN ARTSDALEN, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 837.

⁽⁴⁰⁾ K. K. KELLEY, *Bull. U. S. Bureau Mines*, 1949, 476.

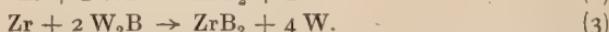
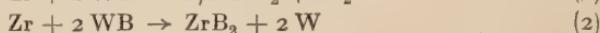
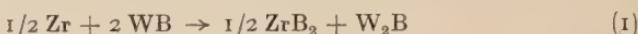
D. Étude expérimentale de la stabilité des borures. — Les enthalpies de formation déterminées ci-dessus permettent de prévoir les réactions possibles dans le système Zr — W — B.

Ainsi la réduction de ZrB_2 par le tungstène est thermodynamiquement impossible, car la formation de l'un ou l'autre borure de tungstène qui en résulterait correspond à une variation d'énergie libre positive :



Nous n'avons pu réaliser aucune de ces réactions à $1\ 400^\circ C$.

Par contre, la formation du borure de zirconium ZrB_2 par action du zirconium sur WB et W_2B est possible car les réactions ci-dessous ont une variation d'énergie libre négative :



WB sera plus facile à détruire que W_2B car la variation d'énergie libre de la réaction (2) est inférieure à celle de la réaction (3).

Brewer⁽⁵⁾ signale que W_2B réagit avec le zirconium, à haute température, selon la réaction (3).

Des considérations analogues aux précédentes montrent que W_2B_5 et WB_4 sont détruits, comme WB et WB, par le zirconium.

Nous avons réalisé à $1\ 400^\circ$ les réactions en cause, avec WB et avec W_2B_5 , comme le montre le tableau XVIII.

Il semble que les réactions avec le zirconium soient plus faciles pour W_2B_5 que pour WB, mais des complications doivent intervenir avec W_2B_5 par suite de la formation de borures de tungstène intermédiaires.

TABLEAU XVIII

Mélanges	WB	W_2B	W	ZrB_2	ZrW_2
$2 WB + \frac{1}{2} Zr$	m	F	f+	f	
$2 WB + Zr$	f+	f+	F	m	
WB + Zr			F	m	m
$W_2B_5 + Zr$	F	f+	f	m	
$W_2B_5 + 2 Zr$	m	m	f+	m+	
$W_2B_5 + 3 Zr$	f	m+	F	m+	f

II. — Réactions dans le système ternaire zirconium-bore-tungstène à 1 400°.

Les mélanges Zr — W — B des trois corps simples pulvérulents ont été broyés, pastillés à 20 t/cm² et chauffés pendant 2 heures, à 1 400°, sous pression réduite (10⁻³ mm de mercure).

Chaque mélange ternaire est figuré par un point à l'intérieur d'un triangle équilatéral (fig. 9).

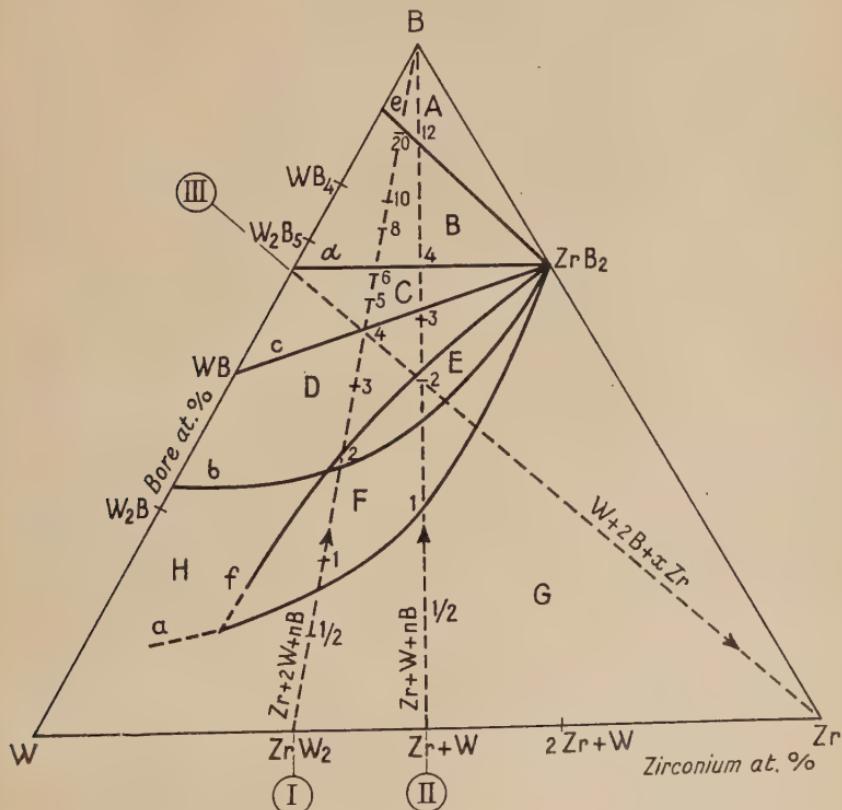


Fig. 9. — Système zirconium-bore-tungstène après 2 heures de chauffe à 1400°.

Les éléments zirconium, tungstène et bore sont figurés respectivement par les trois sommets du triangle de référence.

Les binaires correspondent aux trois côtés du triangle.

Si la composition du mélange est convenable, l'un des trois corps simples mis en jeu, Zr, W ou B, peut se retrouver libre après réaction. Le tungstène réagit le moins facilement ; comme nous l'avons

vu, les réactions conduisant à W_2B et ZrW_2 sont loin d'être complètes à 1 400°.

Aucune phase ternaire n'a été identifiée, mais la possibilité de formation d'une telle phase n'est pas exclue.

Un mélange quelconque des trois constituants donne toujours, après réaction, au moins trois phases et au plus cinq. Le triangle est partagé en domaines qui marquent la coexistence des phases. Ces domaines sont déterminés par l'expérience qui utilise surtout l'analyse par spectrographie X.

Nous en avons déterminé huit représentés sur la figure 9.

Domaine A : $\text{ZrB}_2 + \text{B} + \text{WB}_4$

Domaine B : $\text{ZrB}_2 + \text{B} + \text{WB}_4 + \text{W}_2\text{B}_5$

Domaine C : $\text{ZrB}_2 + \text{W}_2\text{B}_5 + \text{WB} + \text{W}$

Domaine D : $\text{ZrB}_2 + \text{WB} + \text{W} + \text{W}_2\text{B}$

Domaine E : $\text{ZrB}_2 + \text{WB} + \text{W} + \text{W}_2\text{B} + \text{ZrW}_2$

Domaine F : $\text{ZrB}_2 + \text{W} + \text{W}_2\text{B} + \text{ZrW}_2 + \text{X}$

Domaine G : $\text{ZrB}_2 + \text{W}$ ou $\text{Zr} + \text{ZrW}_2 + \text{X}$

Domaine H : $\text{ZrB}_2 + \text{W} + \text{W}_2\text{B}$.

On constate que ZrB_2 est présent partout à l'intérieur du triangle.

Les phases identifiées sont bien celles prévues par l'étude des stabilités, d'après la thermodynamique.

Les mélanges mis en jeu pour une même série d'expériences correspondent à des segments tel que I, pour lequel la composition est $\text{Zr} + 2 \text{W} + n\text{B}$. Sur un tel segment on voit se succéder l'apparition et la disparition des diverses phases. L'ensemble des segments ainsi choisis permet de déterminer les domaines de coexistence des phases.

Voici seulement deux exemples de séries d'expériences choisies parmi les cinq que nous avons faites, sans compter diverses expériences isolées.

A. Étude de la série des mélanges $\text{Zr} + 2 \text{W} + n\text{B}$. — Lorsqu'on ajoute progressivement du bore au mélange $\text{Zr} + 2 \text{W}$, le point représentatif se déplace sur la ligne I.

L'analyse radiocristallographique permet de déterminer approximativement sur la ligne I les domaines où se trouvent les différents borures. La première colonne du tableau XIX indique la valeur de n , c'est-à-dire le nombre d'atomes de bore ajoutés à $\text{Zr} + 2 \text{W}$.

Le borure de zirconium apparaît pour $n = 1/2$ et par la suite il est présent partout.

W_2B commence à apparaître au voisinage de $n = 1$ et disparaît pour $3 < n < 4$.

WB commence au-dessous de $n = 2$ et disparaît vers $n = 6$.

W_2B_5 commence vers $n = 4$ et finit vers $n = 20$.

WB_4 commence vers $n = 8$.

TABLEAU XIX

$Zr + 2 W + n B$	W	W_2B	WB	W_2B_5	WB_4	ZrW_2	ZrB_2	X
1/2	F					m+	f+	m
1	F	f+				m	m	m
2	m+	F	f			f	f+	
3	m+	m+	F				f+	
4	m		F	tf			f+	
5	f+		m	F			f+	
6	f		f	F			f+	
8				m+	f		f	
10				m+	f+		f	
20				f	TF		f	

Les réactions qui conduisent à la phase X et ZrW_2 ont été étudiées dans le chapitre II.

L'étude thermodynamique des systèmes binaires permet d'interpréter les réactions dans le ternaire.

Dans un mélange $Zr - W - B$, le bore a la possibilité de réagir en passant à l'état de borure de zirconium ou de borure de tungstène. La réaction la plus facile à réaliser selon la thermodynamique est la formation de ZrB_2 , et d'autre part sa vitesse est plus grande que celles des réactions conduisant aux borures de tungstène : W_2B , WB , W_2B_5 , WB_4 . Cela explique que la phase ZrB_2 soit présente aussitôt que l'on ajoute du bore au mélange $Zr + 2 W$.

A partir de ces éléments, il est possible d'expliquer le mécanisme d'une réaction pour un mélange suffisamment riche en bore comme $Zr + 2 W + 4 B$.

A 1400° , les réactions qui peuvent avoir lieu dans les binaires sont : $Zr + 4 B$, qui donne ZrB_2 ;

$2 W + 4 B$, qui donne un mélange de W_2B_5 et WB .

La réaction $Zr + 2 W \rightarrow ZrW_2$ est thermodynamiquement possible, mais sa vitesse est si faible par rapport aux réactions précédentes qu'elle n'intervient pratiquement pas.

Puisque ZrB_2 se forme facilement et rapidement, surtout en présence d'un excès de bore, tout le zirconium aura réagi à l'état de ZrB_2 avant que le tungstène ait disparu. A la limite il ne restera que deux

atomes de bore pour réagir avec deux atomes de tungstène, et donc le monoborure de tungstène WB doit réunir la plus grande partie du bore et du tungstène restant. L'analyse radio cristallographique montre, en effet, que W_2B_5 est en phase faible et WB en phase forte.

REMARQUE. — Nous avons étudié les mélanges $Zr + W + nB$ (ligne II) et $2Zr + W + nB$ et nous avons pu ainsi délimiter les domaines où se trouvent les borures de tungstène.

Les frontières *a* et *c* délimitent le domaine de W_2B .

Les frontières *b* et *d* délimitent celui de WB.

Les frontières *c* et *e* délimitent celui de W_2B_5 .

Au-dessus de *e* on trouve WB_4 .

Toutes les frontières convergent vers ZrB_2 car, pour des mélanges très riches en zirconium, la proportion de bore nécessaire à la formation d'un borure de tungstène sera faible par rapport à celle nécessaire à la formation de ZrB_2 .

B. Étude de la série des mélanges $W + 2B + xZr$ à 1400° (ligne III). — ZrW_2 commence à se former pour $x = 1$ car il reste du zirconium libre en présence de tungstène.

La phase X commence à se former pour $1 < x < 2$.

TABLEAU XX

$W + 2B + xZr$	Zr	W	W_2B	WB	W_2B_5	ZrB_2	ZrW_2	X
1/2		m		F	tf	f+		
1		m	F	F		m	f	
2	m+	f				m	F	m
3	F	tf				m+	F+	F
5-	F					m+	F	m+

Nous avons étudié les mélanges $W + B + xZr$ et $2W + B + xZr$ et nous avons ainsi délimité le domaine où se trouvent les mélanges ternaires qui, après réaction à 1400° , donnent les phases X et ZrW_2 . La courbe *f* délimite ce domaine.

En définitive, sept phases cristallines interviennent à 1400° , en plus des trois corps simples. Il en coexiste toujours au moins deux et au plus quatre. Elles sont toutes binaires sauf peut-être la phase X. Le borure de zirconium, ZrB_2 , se manifeste dès que les éléments zirconium et bore sont présents.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail concerne l'étude de quelques réactions à l'état solide entre le zirconium, le bore et le tungstène, en système binaire et dans le système ternaire, par analyse chimique, et radiocristallographique surtout.

I

Le système bore-tungstène nous a donné quatre borures ; trois étaient connus : W_2B , WB , W_2B_5 . Le borure nouveau est plus riche en bore que ceux-là. Il est obtenu par union des deux corps simples ; un excès de bore permet la combinaison totale du tungstène à $1\ 400^\circ C$. Il est dissocié totalement à $1\ 600^\circ$ avec mise en liberté de bore et formation du borure W_2B_5 , réaction réversible qui a lieu en sens inverse de $1\ 100^\circ$ à $1\ 400^\circ$.

L'analyse chimique du nouveau borure a nécessité une méthode de séparation chimique du borure et du bore libre. Cette séparation utilise la différence de solubilité du bore et du borure dans l'eau régale à 15° .

Le nouveau borure a pour formule WB_4 ; sa structure correspond au système quadratique, avec pour paramètre : $a=6,34\ \text{\AA}$, $c=4,50\ \text{\AA}$; sa densité $d_{25}^4 = 8,3$ correspond à 4 molécules par maille.

Un borure de molybdène MoB_4 , isotype avec WB_4 , a été identifié dans ce travail.

Quelques propriétés chimiques des borures de tungstène ont été étudiées, en particulier : oxydation et stabilité en présence de carbone.

Les quatre borures de tungstène s'oxydent facilement ; l'oxydation complète à $1\ 000^\circ$, donne l'oxyde WO_3 et le verre borique B_2O_3 .

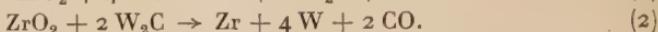
Le seul borure de tungstène vraiment stable en présence de carbone graphite est WB ; tous les autres réagissent plus ou moins facilement avec le carbone et conduisent à WB .

II

Dans le but de préparer les binaires entre le zirconium et le tungstène, nous avons étudié diverses réactions, en particulier la réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

1^o Réduction de ZrO_2 par WC. — La réduction a été suivie par la variation de pression ainsi que par la perte du poids due au dégagement de l'oxyde de carbone.

La réduction est complète au bout de 1 heure à 1 550°. Elle se fait par l'intermédiaire de l'hémicarbure de tungstène suivant deux réactions principales :



Au-dessus de 1 400°, l'hémicarbure, produit par addition de tungstène au monocarbure, s'ajoute à celui fourni par la réaction (1).

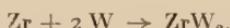
Le composé ZrW_2 ne peut se former, car le zirconium libéré est carburé par les deux carbures de tungstène.

2^o Réaction sous vide du zirconium avec le monocarbure de tungstène. — Elle révèle le composé ZrW_2 cubique. Le mécanisme réactionnel fait intervenir plusieurs réactions :

Carburation du zirconium :



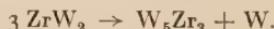
Action du zirconium sur le tungstène libéré :



Action du zirconium en excès sur le carbure de zirconium avec formation d'un carbure non stoechiométrique :



3^o Réaction entre le zirconium et le monocarbure de tungstène sous atmosphère d'hydrogène. — L'analyse radiocristallographique révèle un composé zirconium-tungstène isotype de W_5Si_3 . Il est obtenu par décomposition de ZrW_2 sous atmosphère d'hydrogène à 1 400° :



Nous avons accordé à ce composé la formule W_5Zr_3 par suite de son analogie cristalline avec W_5Si_3 ; sa maille est quadratique centrée, ses paramètres sont :

$$a = 9,50 \text{ \AA} \quad c = 4,85 \text{ \AA}.$$

Ce composé est instable sous vide à 1 400° : il se décompose en ses éléments.

4^o Étude du système zirconium-tungstène par synthèse directe. — La seule phase observée est ZrW_2 ; la réaction directe :



est incomplète à 1 600°.

L'addition d'une faible quantité de bore aux mélanges Zr — W forme, à côté de ZrW_2 , une phase nouvelle, que nous désignons par X. Cette phase peut être un nouveau binaire du système Zr — W dont la préparation est favorisée par le bore, ou un composé ternaire pauvre en bore.

III

Le système Zr — B a révélé une seule phase ZrB_2 , à $1\ 400^\circ$. Le diborure de zirconium ne réagit pas avec le carbone à $1\ 600^\circ$.

IV

Une étude thermodynamique basée sur la stabilité des borures de tungstène et de zirconium en présence de carbone révèle que ZrB_2 est le borure le plus stable et que par suite il ne peut être décomposé par le tungstène.

Le zirconium, au contraire, réagit avec les borures de tungstène, plus ou moins facilement suivant leurs enthalpies de formation. WB_4 est le moins stable, W_2B est le plus stable.

Le système Zr — W — B a été étudié à $1\ 400^\circ$; sur le diagramme ternaire nous avons représenté les domaines dans lesquels coexistent les différentes phases reconnues précédemment.

Sept phases cristallines interviennent à $1\ 400^\circ$, en plus des trois corps simples. Il en coexiste toujours au moins deux et au plus quatre. La phase ZrB_2 est présente partout à l'intérieur du triangle représentatif.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Pr A. CHRÉTIEN,
Faculté des Sciences, Paris*).

ÉTUDE DES COMPLEXES DU RHODIUM EN SOLUTION AQUEUSE (*)

Par SHYAMA KANT SHUKLA

INTRODUCTION

Le rhodium est un métal qui occupe la position centrale non seulement dans la famille du platine à laquelle il appartient mais également dans le groupe VIII du tableau périodique. Son comportement est donc intermédiaire entre ceux des métaux des deux familles, celles d'un fer et du platine. Comme ses homologues, le cobalt et l'iridium, c'est à l'état de valence 3 que le rhodium présente la plus grande variété de dérivés (¹). Sa ressemblance avec les autres éléments de la famille du platine s'exprime notamment par sa forte tendance à entrer dans les formes complexes. Toutefois il se différencie très nettement des autres métaux de son groupe qui présentent en effet de nombreuses valences normales et stables alors que les composés de cet élément aux valences autres que 3 sont relativement rares, souvent instables et généralement mal connus. Toutefois de remarquables progrès ont été réalisés (²) depuis une dizaine d'années dans le domaine de la stabilisation des valences et de composés non communs de tous les métaux de transition. Grâce à ces travaux récents on connaît actuellement des complexes de coordination du rhodium dans une gamme beaucoup plus étendue d'états de valences :

— I, 0, I, 2, 3, 4, 5 et 6.

Avant d'entreprendre l'étude des composés du rhodium à la valence 3, nous décrirons brièvement les formes sous lesquelles on a pu obtenir cet élément aux autres états de valences.

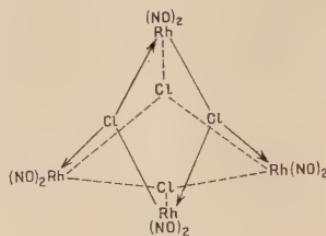
1^o **État de valence — I.** — C'est la valence la plus basse que l'on connaisse pour le rhodium. On peut citer d'abord l'hydrure de car-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 15 mai 1961 devant la Commission d'examen.

(¹) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, 1958, 49, Masson et C^{ie}, Paris.

(²) J. CHATT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, 8, 515.

bonyle, $\text{HRh}(\text{CO})_4$ ⁽³⁾. L'existence de sels de formule générale $\text{MRh}(\text{CO})_4$ a été récemment signalée⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. Griffith et ses coll.⁽⁷⁾ attribuent la formule suivante à $\text{Rh}^{-1}(\text{NO})_2\text{Cl}$ préparé pour la première fois par Manchot et König⁽⁸⁾.



2^o État de valence 0. — L'atome Rh^0 se rencontre dans les carbonyles. $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$ de couleur orange fond à 76° en se décomposant, $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_4$, rouge, se sublime tandis que le carbonyle noir, $[\text{Rh}(\text{CO})_{11}]_{11}$, se décompose vers 200° ⁽³⁾.

3^o État de valence 1. — La valence 1 a été entrevue pour la première fois par Wöhler et Müller⁽⁹⁾, sous forme de composés du type Rh_2O et RhCl , au cours de la dissociation thermique du sesquioxoxyde et du trichlorure de rhodium (III).

Les progrès réalisés dans la stabilisation des valences inférieures ont permis d'accroître très rapidement le nombre de composés du rhodium particulièrement à la valence 1 et 2. Malatesta et Vallarino⁽¹⁰⁾ ont préparé des isocyano-complexes de rhodium (I) de formule générale $(\text{R.NC})_4\text{RhX}$, où R = p-tolyle, p-chlorophényle, ou p-méthoxyphényle; X = chlorure, perchlorate ou hexafluorophosphate. Ils sont tous diamagnétiques, bons électrolytes en solution et forment des composés d'addition avec l'eau, les alcools et le chloroformé, dans lesquels aussi le rhodium reste monovalent. On décrit

⁽³⁾ W. HIEBER et H. LEGALLY, *Z. anorg. Chem.*, 1943, **251**, 96.

⁽⁴⁾ L. M. VENANZI, The Stabilization of Uncommon Oxidation States by Complex Formation. Conferenza tenuta al IV^o Corso Estivo di Chimica Inorganica Avanzata, Varenna, 1959.

⁽⁵⁾ W. HIEBER, Metal Carbonyls, *Fiat Review of German Science*, 1948, **2**, 108 (*Anorganische Chemie*, 24). W. Klemm, édit., Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden.

⁽⁶⁾ J. A. MATTERN et S. J. GILL, Metal Carbonyls and Nitrosyls, *The Chemistry of the Coordination Compounds*, 1956, 509. J. C. Bailar jr., édit., Reinhold, New York.

⁽⁷⁾ W. P. GRIFFITH, J. LEWIS et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1775.

⁽⁸⁾ W. MANCHOT et J. KÖNIG, *Ber.*, 1927, **60**, 2183.

⁽⁹⁾ L. WÖHLER et W. MÜLLER, *Z. anorg. Chem.*, 1925, **149**, 125.

⁽¹⁰⁾ L. MALATESTA et L. VALLARINO, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1887.

également (11) des carbonyles complexes de formule générale $\text{RhL}_2(\text{CO})\text{X}$, où $\text{L} = \text{Ar}_3\text{P}$, Ar_3As ou Ar_3Sb ; $\text{X} = \text{Cl}$, I ou SCN . Les dérivés triarylphosphites $\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}$ et RhL_3Cl ont été aussi obtenus (12).

Les complexes triarylphosphites $\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}$ sont de même nature mais moins stables que les composés analogues des triarylphosphines. Traités avec un excès de triarylphosphites ils donnent des complexes du type RhL_3Cl . Le thiocyanate de sodium réagit avec les complexes $\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}$ en donnant naissance à $\text{Rh}_2\text{L}_4(\text{SCN})_2$.

Par ébullition sous reflux d'une solution de RhCl_3 dans l'éthanol en présence de 1 : 5 cyclo-octadiène (C_8H_{12}), Chatt et Venanzi (13) ont obtenu un solide jaune et stable de composition $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}$.

La réduction d'une solution d'hexacyanorhodate par un hypophosphite engendre selon Manchot (14) un complexe du rhodium monovalent. De même, on obtient $[\text{HRh}(\text{CN})_5]^{3-}$ dans une solution aqueuse du trichlorure de rhodium jaune réduite par un cyanure (15). La réduction de $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ par le potassium dissous dans de l'ammoniac liquéfié a donné un complexe instable auquel Griffith et Wilkinson (15) attribuent la formule $\text{K}_8\text{Rh}_2(\text{CN})_8$.

Un complexe rouge violacé de formule $\text{Rh}(\text{dipy})_2\text{ClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par Martin et Wain (16).

Notons également les complexes $\text{Rh}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{Cl}$ et $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, tous deux décrits par Venanzi (4); dans ce dernier Cl_2 peut être remplacé par Br_2 ou I_2 .

4^o État de valence 2. — Les seuls composés du rhodium bivalent connus il y a une quinzaine d'années étaient le monoxyde, le monosulfure, le bichlorure et certains bisulfitocomplexes (dont la composition et la structure étaient fort douteuses). Dwyer et Nyholm (17) ont ajouté RhBr_2 et RhI_2 à cette liste.

Presque toutes les techniques d'analyse qualitative et quantitative du rhodium sont basées sur la formation d'un complexe coloré et (ou) insoluble du rhodium dans cette valence (18) (19) (20). Ryan (21)

(11) L. VALLARINO, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2287.

(12) L. VALLARINO, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2473.

(13) J. CHATT et L. M. VENANZI, *Nature*, 1956, **177**, 852.

(14) W. MANCHOT et H. SCHMID, *Ber.*, 1931, **64**, 2672.

(15) W. P. GRIFFITH et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2757.

(16) B. MARTIN et G. M. WAIND, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, 169.

(17) F. P. DWYER et R. S. NYHOLM, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1941, **75**, 122.

(18) J. E. CURRAH, W. A. E. MCBRYDE, A. J. CRICKSHANK et F. E. BEAMISH, *Ind. Eng. Chem., Anal.*, édit., 1946, **18**, 120.

(19) W. B. POLLARD, *Bull. Inst. Min. Met.*, 1948, **67**, 9.

(20) E. JACKSON, *Analyst*, 1959, **84**, 106.

(21) D. E. RYAN, *Analyst*, 1950, **75**, 557.

obtient par exemple en milieu chlorhydrique $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_6\text{-NSCS})_2$ de couleur rose par chauffage de rhodium (III) avec du mercapto-2 diméthyl-4,5 thiazole.

Nyholm et Dwyer (22) ont contribué largement à augmenter le nombre des complexes du rhodium bivalent avec divers coordinats tels la pyridine, les arsines tertiaires et la diméthyl glyoxime.

$\text{Rh}(\text{dipy})_2\text{Cl}$, ClO_4 , 2 H_2O , composé rouge violacé a été récemment obtenu par Waind et Martin (16). On peut citer $\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2$, $\text{Rh}(\text{PhNC})_4\text{I}_2$ et $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2$ comme les autres composés du rhodium bivalent connus (4).

5^o **État de valence 4.** — Parmi les composés de rhodium quadrivalent on connaît surtout les fluorures. Le fluorure obtenu par Sharpe (23) par action du trifluorure de brome sur le bromure de rhodium trivalent est d'une composition bien établie tandis que celui préparé à partir des éléments par Ruff et Ascher (24) a la formule encore discutée : RhF_4 et RhF_5 étant les deux possibilités avancées. En solution aqueuse RhF_4 s'hydrolyse irréversiblement en donnant $\text{Rh}(\text{OH})_4$ lequel par déshydratation conduit à Rh_2O_3 . Des fluorosels du rhodium tétravalent de formule générale M_2RhF_6 où M peut être Na, K, Rb ou Cs et rhodium-IV-heptafluorure de sodium $\text{Na}_3\text{Rh}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ont également été décrits (23) (1). Dwyer, Nyholm et Rogers (25) ont isolé le chlorocomplexe de césum Cs_2RhCl_6 . L'oxyde (RhO_2 , 2 H_2O) et le sulfure (RhS_2) sont d'autres composés cités du rhodium (IV) (1).

6^o **État de valence 5.** — Le rhodium pentavalent n'a pas encore été parfaitement caractérisé. La présence des complexes du rhodium dans cet état d'oxydation a été signalée dans les solutions pourpres résultant de l'oxydation d'un des sels de rhodium trivalent par du bismuthate de sodium (26) ou par un hypochlorite (27). Notons toutefois que l'oxydation d'une solution alcaline de rhodium (III) conduit aux valences 4, 5 ou 6 (Grube et ses coll. (28)), mais aucun composé défini ou stable n'est isolable.

(22) F. P. J. DWYER et R. S. NYHOLM, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1941, **75**, 127 ; 1942, **76**, 133 ; 1942, **76**, 275 ; 1944, **78**, 266.

R. S. NYHOLM, *Quart. Rev.*, 1949, **3**, 321.

(23) A. G. SHARPE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3444.

(24) O. RUFF et E. ASCHER, *Z. anorg. Chem.*, 1929, **183**, 204.

(25) F. P. DWYER et R. S. NYHOLM, *Nature*, 1947, **160**, 502 ; *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1947, **81**, 267.

(26) V. S. SYROKOMSKII et N. N. PROSHENKOVA, *Zhur. Anal. Khim.*, 1947, **2**, 247.

(27) G. H. AYRES, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1622.

(28) G. GRUBE et BAU TSCHANG GU, *Z. elektrochem.*, 1937, **43**, 397.

G. GRUBE et K. H. MAYER, *Z. elektrochem.*, 1937, **43**, 404.

G. GRUBE et H. AUTENRIETH, *Z. elektrochem.*, 1938, **44**, 296.

D'après Ormont (29) le fluorure préparé par Ruff et Ascher a la formule RhF_5 .

Autres composés suggérés (1) (30) : Rh_2S_5 , Rh_2Se_5 , Rh_2Te_5 et Rh_3Ge_5 .

7^o État de valence 6. — Grube et ses coll. (28) ont émis l'hypothèse qu'un composé de valence supérieure à 5 pourrait se former au sein d'une solution de rhodium (III) lors de son oxydation soit anodique soit par action du chlore ou d'un hypochlorite. Ils pensent qu'il se formerait RhO_4^{-2} dans les solutions perchloriques fortement oxydées.

8^o État de valence 3. — Ainsi que nous l'avons déjà souligné, les composés les plus stables et les plus variés du rhodium correspondent à la valence 3. La forte tendance du métal à entrer dans l'état de coordination en rend l'étude particulièrement délicate. Même les composés d'apparence simple sont souvent des complexes ou des autocomplexes et présentent de grandes analogies avec ceux du chrome (III) et du cobalt (III). Les complexes du rhodium les plus connus appartiennent aux types aminés et amminés ; le métal y est hexacoordiné et donne tous les complexes du type $[\text{MAm}_{6-n}\text{X}_n]^{3-n}$, où n peut être égal à 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6. Dans le domaine des aquohalogénocomplexes on ne connaît que les hexahalogéno- et aquopentahalogéno-complexes.

L'étude des différents types de complexes relativement stables prenant naissance lors de la réaction entre l'hydroxyde de rhodium (III) et HCl a été grandement facilitée par l'introduction de nouvelles techniques telles que l'électrophorèse sur papier, la chromatographie sur papier ou encore la chromatographie sur papier imprégné de résines échangeuses de cations (Dowex-50). C'est ainsi que Lederer (31) (32), a pu obtenir toute une série de complexes du type $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-n}$. Ces résultats ont été vérifiés par la suite en milieu HCl plus concentré par chromatographie sur colonne de résine échangeuse d'anions, Dowex-2 et par spectrophotométrie (33).

Les difficultés majeures rencontrées lors de la séparation du rhodium dans un mélange avec d'autres métaux de la famille du platine proviennent précisément de la nature de ces éléments, caractérisés d'une part par la forte analogie qui existe entre eux et d'autre part par la tendance marquée de chacun d'eux à entrer dans un nombre élevé de combinaisons de coordination, lequel est encore augmenté par leur susceptibilité de fournir une série d'états de valences différentes.

(29) B. ORMONT, *Acta physicochim. (U.R.S.S.)*, 1936, 5, 415.

(30) N. N. ZHURALEV et G. S. ZHDANOV, *Kristallografia*, 1956, 1, 205.

(31) M. LEDERER, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1958, 3, 1799.

(32) M. LEDERER, *J. Chromatogr.*, 1958, 1, 279.

(33) A. M. KRISTJANSEN et M. LEDERER, *J. Less Common Metals*, 1959, 1, 245.

Ceci explique les résultats des déterminations quantitatives du rhodium, qui sont toujours inférieurs aux valeurs théoriques. Cette anomalie paraît être la conséquence de l'existence de diverses espèces ioniques et neutres qui se trouvent dans la solution initiale. Ces espèces n'ont pas la même constante de stabilité et réagissent avec des vitesses différentes en donnant dans la plupart des cas divers composés stables. Afin d'éviter ces difficultés des travaux ont été entrepris dans ce laboratoire en vue d'obtenir une seule espèce de rhodium en solution ce qui simplifierait l'analyse et le dosage de l'élément. Les efforts précédents s'étaient soldés par autant d'échecs en milieu HCl, HBr, HNO₃ et H₂SO₄, les solutions obtenues étant des mélanges de deux ou plusieurs sortes de complexes du rhodium cationiques, anioniques et neutres (31) (32). Dans ce travail nous avons repris le problème en utilisant l'acide perchlorique dont la faible tendance à entrer dans un état de covalence ou de coordination est bien connue. L'étude de ce milieu laissait penser que le rhodium y existerait sous forme d'un aquocomplexe, un complexe simple et fort (34). A notre surprise, la dissolution de l'hydroxyde de rhodium (III) (obtenu par précipitation par NaOH d'une solution de chlorure de rhodium) dans HClO₄ a présenté dans l'électrophorèse trois bandes cationiques d'intensités et de mobilités différentes (35).

Nous nous proposons tout d'abord d'exposer l'origine de ces trois cations obtenus lors de la mise en solution dans l'acide perchlorique de l'hydroxyde de rhodium précipité d'un chlorosel. Nous avons eu recours aux techniques habituelles de l'électrophorèse sur papier pour séparer ou isoler les différentes espèces de la solution, techniques que nous décrirons en détails dans le chapitre suivant. Ensuite nous avons cherché des méthodes simples d'obtention de l'hydroxyde pur de rhodium. Ce dernier en solution perchlorique ne donne alors qu'une seule bande rapide et cationique sur l'électrophorégramme. L'isolement et l'analyse du composé formé dans cette solution montrent la formation du [Rh(H₂O)₆](ClO₄)₃. Jørgensen (36) a récemment publié des études spectrophotométriques sur [Rh(H₂O)₆]³⁺ obtenu directement par action de l'acide perchlorique sur [RhCl₆]³⁻. C'est par un procédé identique que Ayres et Forrester (37) affirment aussi avoir obtenu le perchlorate de rhodium. Notre étude préliminaire sur le perchlorate de rhodium a révélé que ces deux méthodes donnaient deux produits

(34) J. C. BAILAR jr., *The Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.

(35) S. K. SHUKLA, *J. Chromatogr.*, 1958, **1**, 457.

S. K. SHUKLA et M. LEDERER, *J. Less Common Metals*, 1959, **1**, 202.

(36) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 1956, **10**, 500.

(37) G. H. AYRES et J. S. FORRESTER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, **3**, 365; *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1979.

différents de celui obtenu par dissolution de l'hydroxyde pur dans l'acide perchlorique. Ces travaux demandaient donc à être revus. Puisque l'analyse gravimétrique ne peut guère différencier entre hydroxyaquo- et aquo complexes, nous avons examiné les complexes formés dans les deux modes de préparation en les soumettant à l'électrophorèse et à la spectrophotométrie. Nous avons ensuite exploré d'autres voies de formations d'hexaquocomplexes, $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, telles la réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate mercurique, ou encore la réaction de formation du nitrate de rhodium (III).

D'autre part, comme le rhodium fournit des complexes relativement stables (31) (32) (33) nous avons pensé qu'il serait utile d'étendre notre étude électrophorétique et spectrophotométrique à quelques autres dérivés du rhodium.

Nous avons entrepris des recherches sur les sulfates de rhodium et surtout sur la forme rouge, ceux-ci n'ayant encore fait l'objet d'aucune description approfondie tant sur le plan de la préparation que sur les propriétés. Ceci fait l'objet du chapitre III.

Le quatrième chapitre est consacré à la préparation et à l'étude des propriétés électrophorétiques et spectrophotométriques du trioxalate de rhodium.

On ne connaissait pas encore la nature ni la composition du complexe rouge framboise obtenu par chauffage d'une solution d'un sel de rhodium (III) en présence de chlorure stanneux en milieu acide chlorhydrique, bien que ce complexe coloré soit le plus couramment utilisé dans la révélation et la détermination quantitative du rhodium. Nous avons poursuivi nos recherches sur ce composé en solution et les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre V.

Nous présenterons enfin dans le chapitre VI nos résultats concernant le nombre et la nature des espèces formées lors de réaction entre le chlorure de rhodium et la pyridine.

CHAPITRE PREMIER

Techniques expérimentales.

Les techniques de chromatographie et d'électrophorèse ont servi dès leur découverte aux problèmes de séparation des mélanges organiques et inorganiques. Kawamura et ses coll. (39) et Lederer (40) ont

(38) M. LEDERER, The Contribution of Chromatographic and Electrophoretic Methods to the Study of the Chemistry of Aqueous Solutions of Metal Salts. Conferenza tenuta al IV^o Corso Estivo di Chimica Inorganica Avanzata, Varenna, 1959.

(39) A. KAWAHURA, H. OKAMURA et N. KANEKO, *Japan Analyst*, 1955, **4**, 157.

A. KAWAMURA et H. OKAMURA, *Japan Analyst*, 1955, **4**, 163.

(40) S. KERTES et M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 1957, **16**, 40.

récemment étendu le champ d'application de l'électrophorèse à l'analyse des complexes du chrome (III). L'électrophorèse a servi également à l'étude des espèces ioniques et radioactives formées dans des réactions Szilard-Chalmers (41). Lederer (31) (32) a employé l'électrophorèse sur papier et la chromatographie, principalement sur papier imprégné de résine Dowex-50 (voir plus loin), pour la séparation et l'identification des complexes halogéno-, sulfato- et nitrato- de rhodium (III). D'autre part, il est bien connu que la spectrophotométrie est souvent employée pour le dosage des éléments et pour la détermination de la composition et de la constitution des complexes en solution. Il était donc tout indiqué de combiner les techniques de la chromatographie, de l'électrophorèse et de la spectrophotométrie pour étudier les complexes du rhodium (III). Les complexes du rhodium sont relativement stables (38), ce qui permet donc leurs séparations tant par électrophorèse que par chromatographie. Dans le travail que nous allons présenter nous étudierons les spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet des complexes du rhodium (III), dont la pureté a été examinée au préalable par électrophorèse et par chromatographie.

I. — Électrophorèse.

Sous le nom d'électrophorèse on désigne (42) une technique permettant la mise en évidence, par suite de leur différence de mobilités sous l'influence d'un champ électrique, de différents constituants plus ou moins ionisés d'un mélange. Selon la forme des milieux dans lesquels on fait déplacer la particule chargée, on distingue en général :

1^o « électrophorèse libre » dite également « électrophorèse en frontières » et

2^o « électrophorèse sur support inerte » ou « électrophorèse en zones ».

Dans l'électrophorèse « en frontières » le déplacement de différents constituants a lieu dans un électrolyte libre d'une substance qui peut offrir de résistance au mouvement des ions d'où l'appellation « électrophorèse libre ». Les constituants du mélange se manifestent sous forme de frontières correspondant à des zones de différentes substances imbriquées les unes dans les autres. Bien que ce soit une technique excellente pour la détermination précise des mobilités électrophorétiques des ions, elle ne permet pas la séparation à l'état pur des constituants lorsque le mélange en contient plus de deux.

Presque simultanément à l'électrophorèse en frontières se développait la technique de l'électrophorèse « en zones » où les zones de diffé-

(41) J. JACH, H. KAWAHARA et G. HARBOTTLE, *J. Chromatogr.*, 1958, 1, 501.

(42) R. MUNIER, *Chim. Anal.*, 1950, 37, 253, 283, 340.

rents constituants sont stabilisées sur un support inert et se manifestent sous forme de zones distinctes nettement séparées les unes des autres. Les travaux de Lodge (43) sont à l'origine de l'électrophorèse en zones. C'est, comme la définissent Strain et Sato (44), une technique de migration différentielle, où les différents constituants ioniques d'un mélange migrent sous l'action d'un champ électrique avec leurs vitesses propres dans une solution électrolytique stabilisée sur un support inert. Bien que cette technique ait été utilisée dès 1923 par Kendall (45) pour la séparation de mélanges binaires de terres rares et des autres métaux, ce n'est qu'après la découverte et le succès rapide remporté par la chromatographie de partage, que l'électrophorèse sur support inert a pris son plein essor en tant que méthode microchimique et préparative. Les différentes colonnes contenant des supports inert sont utilisées pour l'électrophorèse préparative tandis que l'électrophorèse sur papier s'est révélée comme étant très utile en microanalyse.

Le champ d'application de l'électrophorèse sur papier, tout d'abord limité à la séparation des aminoacides et des protéines (Durrum (46)), s'est rapidement étendu aux domaines de la chimie organique et inorganique. Les nombreux livres et articles publiés à ce jour sont autant de témoignages de son efficacité. Les avantages principaux de l'électrophorèse sur support inert par rapport à l'électrophorèse en frontières développée par Tisélius, sont (47) :

1^o La possibilité de réaliser la séparation complète des diverses zones de substances ;

2^o Le fait que cette technique est applicable à la séparation de substances de faible poids moléculaire aussi bien qu'à des substances de poids moléculaire élevé.

L'électrophorèse sur papier permet une détermination sans équivoque de la nature des charges d'espèces inconnues, l'isolement d'isomères, d'homologues et d'analogues ainsi que le fractionnement de mélanges complexes (31) (32) (35) (41). Les succès remportés par cette technique dans l'étude (31) (32) des chlorocomplexes du rhodium (III) nous ont incités à l'appliquer à d'autres complexes du même métal.

On emploie ordinairement pour l'électrophorèse des bandes (27×40 cm) de papier des Papeteries d'Arches n° 302. La bande de papier est tout d'abord imbibée avec le même électrolyte que celui qui a servi à former le complexe puis essorée entre deux feuilles de papier-filtre.

(43) O. LODGE, *Brit. Assoc. Reports*, 1886, 38.

(44) H. H. STRAIN et T. R. SATO, *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 687.

(45) J. KENDALL et J. F. WHITE, *Proc. Nat. Acad. Sci. (Wash.)*, 1923, **10**, 458.

J. KENDALL et B. L. CLARK, *Ibid.*, 1925, **11**, 393.

(46) E. L. DURRUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2943.

(47) M. LEDERER, *Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods*. Elsevier, Amsterdam, 1957.

La solution à analyser est alors déposée sur la ligne de départ (milieu de la bande en général) soit en ligne soit sous forme de tache à l'aide d'une micropipette. La bande est placée ensuite entre deux plaques de verre étroitement serrées l'une contre l'autre à l'aide de pinces et l'ensemble est placé sur le rebord de deux vases d'électrodes contenant un volume égal d'électrolyte de façon que les extrémités du papier plongent dans la solution électrolytique. On applique invariablement une différence de potentiel de 250 V pendant 45 minutes. La bande de papier est ensuite récupérée et séchée. Les zones ou bandes électrophorétiques qui correspondent aux différents complexes formés par le rhodium sont alors révélées en pulvérisant sur le papier une solution de $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ et KI dans HCl 5 M et par chauffage du papier sous lampe infra-rouge.

Notons également que nous avons opéré dans l'électrophorèse avec la même atmosphère ionique que celle du milieu de préparation afin de ne pas provoquer de changements dans la composition des complexes au cours de l'électrophorèse.

II. — Chromatographie.

Nous avons également étudié la pureté de nos composés en nous servant de la chromatographie soit sur papier simple soit sur papier imprégné de résine échangeuse de cations, Dowex-50. Nous n'avons pu obtenir de papier imprégné de résine échangeuse d'anions, la finesse des grains dont nous disposions ne s'y prêtant pas. Nous avons donc utilisé des colonnes de Dowex-2 pour la séparation des différentes espèces anioniques. La résine préalablement lavée avec l'éluant est soigneusement tassée dans un tube de verre étroit (8 mm de diamètre et 10 cm de haut) disposé verticalement. On dépose quelques gouttes de la solution à analyser au sommet de la colonne et on élue avec un solvant approprié. Les complexes différemment chargés se séparent en formant des anneaux.

Des papiers imprégnés de résine Dowex-50, préparés d'après la méthode développée par Lederer (48) (49) (50), s'avèrent très utiles dans la séparation de cations portant un nombre différent de charges. Ces papiers se comportent comme des colonnes de résine échangeuse d'ions tout en réduisant considérablement le temps de développement du chromatogramme. Lederer et Kertes (50) ont également établi la relation entre la valeur du R_M et le pH du solvant utilisé :

(48) M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 1955, **12**, 142.

(49) M. LEDERER, *J. Chromatogr.*, 1958, **1**, 314.

(50) M. LEDERER et S. KERTES, *Anal. Chim. Acta*, 1956, **15**, 226.

$$x \text{ pH} = R_m + \text{constante.}$$

$$x = \text{la charge d'ion, } R_m = \log \left(\frac{I}{R_f} - 1 \right).$$

Ces auteurs ont souligné la possibilité d'utiliser cette relation dans la détermination de la charge d'un ion. Nous avons repris cette technique pour la séparation ainsi que pour la détermination des charges des complexes.

III. — Spectrophotométrie.

La connaissance incomplète de la chimie des éléments des deuxième et troisième séries de transition et la difficulté que présentent ces métaux dans l'obtention d'hexaquo-ions ont retardé jusqu'à ces dernières années l'étude des spectres des composés de ces éléments. Ce n'est qu'en 1956, par exemple, que les spectres des complexes chloro-, oxalato-, etc., de rhodium (III) ont été étudiés par Jørgensen⁽³⁸⁾ qui les a interprétés à l'aide de la théorie de champ des coordinats. Le spectre d'un complexe est grandement modifié par le remplacement d'un des coordinats par un autre⁽⁵¹⁾; il est donc évident que la présence des différents homologues ou analogues dans une solution ne peut que modifier la position des maxima et des minima d'un spectre. L'affirmation sans confirmation qu'un seul complexe se forme pendant une réaction pourrait donc amener à des résultats erronés. Nous nous sommes ainsi proposés d'étudier dans le présent travail les spectres d'absorption des complexes purifiés, aquo-, oxalato- et sulfato-, etc., de rhodium (III) et d'en comparer les résultats avec ceux des travaux antérieurs.

Nous nous sommes servi d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon. Les mesures ont été effectuées avec des cuves en quartz de 10 mm d'épaisseur pour les solutions diluées, de 5 mm d'épaisseur pour les solutions concentrées ou fortement absorbantes. Les spectres ont été enregistrés entre 208 et 600 m μ avec des relevés tous les 2 m μ autour des maxima et tous les 5 m μ entre ceux-ci.

CHAPITRE II

Hexaquocomplexe de rhodium (III).

L'hypothèse sur l'hydratation des ions en solution aqueuse a tout d'abord été avancée pour expliquer le fait apparemment anormal que les gros ions tels que K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cl⁻, Br⁻ et I⁻ ont des mobilités

⁽⁵¹⁾ R. TSUCHIDA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1938, **59**, 586, 731, 819.

R. TSUCHIDA et Y. SHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1953, **25**, 49.

qui sont sensiblement les mêmes tandis que les petits tels que Li⁺ et Mg²⁺ se déplacent relativement moins rapidement. Ces faits ainsi qu'un certain nombre de propriétés des solutions électrolytiques (densité, conductibilité, nombres de transport, propriétés optiques, etc.) montrent que, par suite de l'orientation du champ (dipolaire) interne d'une molécule d'eau introduite par le champ intense (4,8.10⁶ unités C. G. S. pour Na⁺ par exemple) d'un ion, celui-ci est susceptible de fixer une ou plusieurs molécules d'eau (52) (53). Cet effet est proportionnel au pouvoir de polarisation de l'ion, déterminé par la charge divisée par le rayon de l'ion. Les gros ions d'une charge moindre exercent un effet moindre tandis que les petits ions, ou encore ceux à charge élevée ont un effet plus marqué. L'ensemble qui en résulte par attraction électrostatique entre l'eau et l'ion, est désigné sous le nom d'aquocomplexe. On admet généralement pour les ions relativement simples tels que ceux des sous-groupes IA et IIA du système périodique et les halogènes que la liaison entre l'ion central et l'eau coordinée est du type électrostatique et que par conséquent il y a un échange continué dans la solution entre les molécules d'eau coordinées et celles de la solution. Ainsi les aquocomplexes électrostatiques ne font pas de distinction entre la molécule d'eau coordinée et celles se trouvant dans la masse de la solution, les complexes sont donc labiles. D'autre part par suite de l'augmentation de la charge nucléaire le pouvoir de polarisation de l'ion central augmente avec le nombre atomique de l'élément et par conséquent la force unissant la molécule d'eau avec l'ion central devient de plus en plus forte. Le caractère de la liaison de l'aquocomplexe évolue ainsi avec passage de plus en plus marqué du type électrostatique à celui de covalence quand on passe des éléments légers aux éléments lourds. Cette liaison covalente étant forte les aquocomplexes des éléments avec hautes charges gardent leur entité en solution et sont inertes. Il en est *a fortiori* de même avec les métaux du groupe du platine (53). Ainsi Hunt et Taube (54) ont confirmé la composition et la stabilité du complexe [Cr(H₂O)₆]³⁺ et ont trouvé que le temps de demi-réaction pour l'échange entre H₂O coordinée et H₂¹⁸O est de 40 heures. On a également établi l'identité de la nature de la liaison de [Co(H₂O)₆]³⁺ avec celle de [Co(NH₃)₆]³⁺. Les propriétés magnétiques sont souvent utilisées pour distinguer les deux formes de liaison des complexes de coordination (55) (56). Les complexes liés par la force électrostatique sont paramagnétiques par suite de la présence d'électrons non-appariés

(52) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.

(53) J. O'M. BOCKRIS, *Quart. Rev.*, 1949, **3**, 173.

(54) J. P. HUNT et H. TAUBE, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 757.

(55) R. S. NYHOLM, *X^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1956, 225.

(56) L. E. ORGEL, *X^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1956, 289.

dans l'ion central. Par contre le diamagnétisme des complexes octaédriques des métaux des groupes du palladium et du platine démontre la forte tendance de ces éléments à former les liaisons covalentes.

D'une façon générale, il est admis que tous les ions métalliques sauf les gros ions monovalents mentionnés ci-dessus se trouvent dans l'eau sous forme d'aquocomplexes analogues aux ammines dans l'ammoniac liquéfié⁽⁵⁷⁾. Bien que toute une série d'aquocomplexes puissent exister simultanément sous forme d'aquocomplexes mixtes (donnés par la formule générale $(MX_n(H_2O)_{6-n})^{(z-n)+}$) dans les solutions relativement concentrées, on s'accorde à penser que dans les solutions aqueuses fortement diluées tous les indices de coordination de l'ion central sont occupés uniquement par H_2O ⁽⁵⁷⁾ et l'édifice qui en résulte est un aquocomplexe pur auquel on assigne la formule $[M(H_2O)_n]^{z+}$, les valeurs de n étant en général 4 ou 6 pour la sphère interne de coordination. Le nombre de molécules d'eau faisant cortège à l'ion semble pourtant dépendre du phénomène étudié⁽⁵²⁾ (53). Certaines études (nombre de transport, polarographie, etc.) révèlent que l'action de l'ion s'étend sur plusieurs couches moléculaires d'eau autour de l'ion, néanmoins les calculs basés sur les données de densité et de conductibilité⁽⁵⁸⁾ ainsi que d'autres méthodes⁽⁵⁹⁾ de détermination du nombre de coordination d'un ion montrent que l'ion électrolytique est identique à l'ion cristallin et qu'il existe dans les deux cas, au moins dans la première sphère de coordination, le même nombre de molécules d'eau. Cette opinion est corroborée par l'étude d'échange⁽⁶⁰⁾ avec $H_2^{18}O$, par l'étude des solutions aux rayons X⁽⁶¹⁾ ainsi que par l'interprétation de données magnétiques et spectrophotométriques à l'aide de la théorie des champs de coordonnats⁽⁵⁵⁾ (56) (62).

La connaissance de la composition de l'ion en solution est d'une grande importance pour expliquer de nombreux phénomènes (réfractivité, point d'ébullition, point de congélation, pression de vapeur, densité, chaleur spécifique, compressibilité, solubilité de mauvais électrolytes, etc.) et également pour établir les théories des réactions en solution⁽⁵²⁾ (53). L'eau étant elle-même un bon nucléophile le remplacement d'un coordinat par un autre est souvent précédé par la formation d'un aquocomplexe⁽⁶³⁾.

⁽⁵⁷⁾ F. J. C. ROSSOTTI, *Modern Coordination Chemistry*, 1960, 1. J. Lewis et R. G. Wilkins, édit., Interscience Publishers, New York.

⁽⁵⁸⁾ E. DARMONIS, *J. Phys. Radium*, 1941, **2**, 2.

⁽⁵⁹⁾ A. M. AZZAM, *Canad. J. Chem.*, 1960, **38**, 993.

⁽⁶⁰⁾ H. TAUBE, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 523.

⁽⁶¹⁾ G. L. VAN PANTHALEON VAN ECK, H. MENDEL et W. BOOG, *Disc. Faraday Soc.*, 1957, **24**, 200.

⁽⁶²⁾ C. K. JØRGENSEN, *X^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay*, Bruxelles, 1956, 355.

⁽⁶³⁾ D. R. STRANKS, *Modern Coordination Chemistry*, 1970, 109. J. Lewis et R. G. Wilkins, édit., Interscience Publishers, New York.

Les aquocomplexes des métaux du groupe du platine étant relativement stables auraient dû normalement être utilisés pour la séparation de ces éléments par exemple par électrophorèse. On possède malheureusement peu de renseignements sur ces aquocomplexes en comparaison avec $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ainsi les travaux sur $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ datent seulement de 1956. Jørgensen (36) a supposé que ce complexe se formerait dans la solution obtenue par le chauffage de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ avec HClO_4 . C'est par une méthode identique mais en partant de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ au lieu de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ que Ayres et Forrester (37) ont isolé des cristaux dont l'analyse correspond à $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Lederer (31) a montré par électrophorèse que l'hexaquocomplexe de rhodium est formé comme l'un des produits de vieillissement d'une solution aqueuse du chlorure de rhodium.

Les travaux électrophorétiques de Lederer (31) (32) sur les solutions d'hydroxyde de rhodium dans HCl , HBr , HNO_3 et H_2SO_4 ont montré que le rhodium existe dans ces milieux sous plusieurs espèces ioniques précisément par suite de sa forte tendance à entrer en covalence avec un ion, groupe ou molécule. Ces milieux se révèlent ainsi impropre à la séparation du rhodium des autres éléments de son groupe. Les seuls milieux dans lesquels on puisse s'attendre à trouver le rhodium sous une seule espèce unique sont le perchlorique et le nitrique en raison de leur peu d'affinité pour un état de covalence ou de coordination avec un atome. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris l'études des différentes méthodes de préparation et des propriétés du perchlorate et du nitrate de rhodium. L'hydroxyde de rhodium servant de point de départ pour la préparation de la plupart des composés hydratés ainsi que celle des composés en question, nous avons jugé utile d'étudier en premier lieu la préparation et la purification de cet hydroxyde.

Hydroxyde de rhodium (III) électrophorétiquement pur. — L'hydroxyde de rhodium s'obtient d'après Leidié (64) par précipitation par KOH ou par NaOH d'un sel de rhodium autre que le sulfate.

Nous préparons cet hydroxyde en ajoutant à froid dans une solution aqueuse de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey et Co. London) ou de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Prolabo) un très léger excès de NaOH 1 N, l'hydroxyde de rhodium étant soluble dans un grand excès d'alcali. Le produit jaune obtenu est lavé et centrifugé plusieurs fois jusqu'à ce qu'il soit exempt d'alcali. L'hydroxyde de rhodium frais se dissout facilement dans l'acide perchlorique normal et donne une solution jaune citron, stable à la température ambiante. La figure 1 a montre l'électrophérogramme de cette solution dans HClO_4 1 N. On trouve trois espèces cationiques de rhodium, la plus lente est en quantité faible

(64) E. LEIDIÉ, *Ann. Chim. Phys.*, 1889, 17, 28.

tandis que la plus rapide constitue la majeure partie de la solution. Un vieillissement de la solution à la température ambiante ne modifie ni la nature ni la quantité de ces trois espèces. L'addition d' AgNO_3 à cette solution ne produit à froid aucune modification dans la nature des espèces de rhodium. Par contre un léger chauffage de 10 minutes environ au bain-marie de ce mélange avec AgNO_3 détruit les deux espèces moins rapides et l'électrophorèse ne donne alors qu'une seule bande cationique et rapide de rhodium (fig. 1 *d*). Nous avons également pu éviter la formation des deux espèces lentes par précipitations répétées

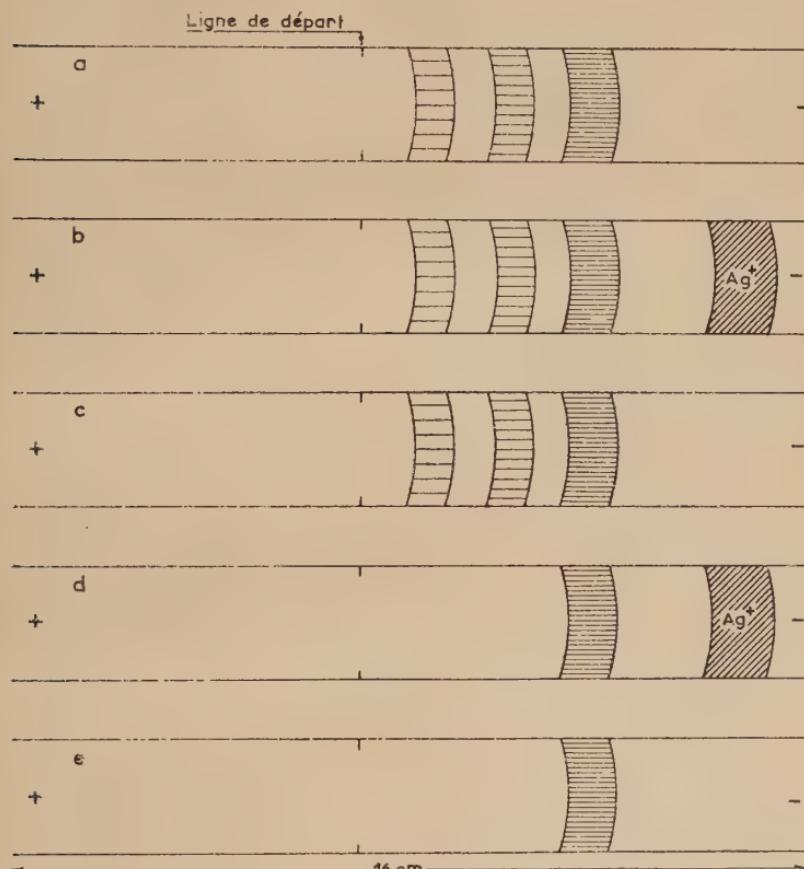
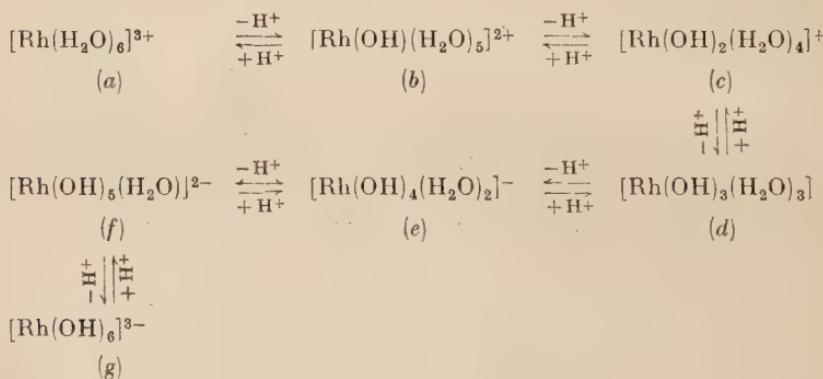


Fig. 1. — Électrophorégrammes (250 V-45 minutes ; électrolyte : HClO_4 1 N) de :
 (a) Dissolution dans HClO_4 1 N de l'hydroxyde de rhodium précipité d'une solution de chlororhodite de sodium par NaOH .
 (b) Solution (a) + AgNO_3 (sans chauffage).
 (c) Solution (a) chauffée au bain-marie pendant 45 minutes.
 (d) Solution (b) chauffée au bain-marie pendant 10 minutes.
 (e) Dissolution dans HClO_4 1 N de l'hydroxyde de rhodium obtenu après quatre reprecipitations par NaOH suivies de redissolution dans HClO_4 1 N.

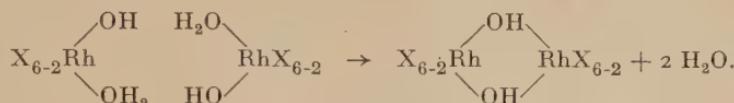
de l'hydroxyde de rhodium suivies de redissolution du précipité dans l'acide perchlorique normal, l'opération étant répétée jusqu'à ce que la solution ne donne plus par électrophorèse que la seule espèce rapide de rhodium. Nous avons ainsi obtenu (fig. 1 e) après trois ou quatre opérations toujours à la température ambiante une solution contenant le rhodium sous forme d'une espèce unique et cationique à charge élevée. Ces deux opérations excluent toute possibilité pour les deux espèces lentes provenant de l'hydroxyde de rhodium de la première précipitation, d'être hydroxycomplexes. D'après ce que nous venons de voir il s'agit le plus vraisemblablement d'aquochlorocomplexes à savoir : $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Nous avons donc ici un exemple de la formation d'un hydroxyde qui contient dans le réseau de l'hydroxyde de rhodium des unités encore liées à un ou deux Cl^- .

Les constatations de Lederer (31) (32) démontrent que tous les composés du type $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ prennent naissance dans l'hydrolyse d'un chlorosel de rhodium. Ce fait prouve que, dans l'hydrolyse d'un chlorosel les chlorogroupes sont remplacés par H_2O selon un processus d'hydratation. Pour comprendre plus facilement ce qui se passe pendant la précipitation de l'hydroxyde de rhodium à partir d'un chlorosel, nous pouvons considérer le cas simple, celui de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ formé par hydratation dans la solution aqueuse du sel. Le passage de la solution à la basicité par addition d'un alcali se traduit pour les molécules d'eau coordinées par une perte graduelle d'un proton et de ce fait par leur remplacement progressif de groupe OH^- . On peut résumer cette réaction par le schéma suivant :



Ces différents types, à l'exception de (d), sont ioniques et solubles dans l'eau parce que les forces de répulsion s'exerçant entre eux du fait de leurs charges les tiennent séparés et les empêchent de se polymériser. Par contre l'absence de telles forces dans le cas de $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ neutre permet la polymérisation. Il en résulte par le mécanisme d'« ola-

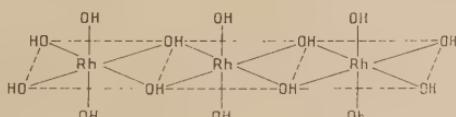
tion » décrit pour la première fois par Pfeiffer⁽⁶⁵⁾ et Werner⁽⁶⁶⁾ un réseau géant constitué par des Rh^{3+} , OH^- et des molécules d'eau. Le schéma de formation de ces structures polymérisées ou polynucléaires serait selon ces auteurs :



Ces macromolécules sont insolubles en raison de leur haut poids moléculaire. Naturellement d'autres types neutres tels que $[\text{RhCl}(\text{OH})_2\text{O}]_3$ ou $[\text{RhCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$, s'ils existent dans la solution, peuvent eux aussi prendre part à la formation de ce réseau. Ce sont ces chlorohydroxorhodium constituants de la macromolécule qui donnent naissance à $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et à $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ lors de la dissolution dans l'acide perchlorique de l'hydroxyde de rhodium obtenu par précipitation d'un chlorosel.

Nous avons observé que la solubilité ainsi que la nature de l'hydroxyde de rhodium changent par vieillissement à la température ambiante ou par chauffage ; dans les deux cas le produit brunit et devient colloïdal, ce qui facilite alors la filtration de l'hydroxyde. Cet hydroxyde brun est presque insoluble à la température ambiante mais se dissout facilement dans l'acide perchlorique après chauffage d'environ 5 minutes au bain-marie. On obtient alors une solution jaune brun au lieu de la solution jaune citron obtenue à partir de l'hydroxyde fraîchement préparé. L'électrophorèse de cette solution jaune brun donne une traînée étendue à partir de l'origine sur une distance toujours inférieure à celle parcourue par la bande rapide (fig. 1).

Le schéma ci-dessus donnant le mécanisme de formation de l'hydroxyde de rhodium permet également d'expliquer ces résultats. Les constituants du réseau ont beaucoup plus l'occasion de se rencontrer et d'augmenter ainsi la grosseur du réseau par « olation » lors du vieillissement ou du chauffage. Ceci est dû à des réactions de condensation conduisant à un réseau macromoléculaire dans lequel les atomes du métal sont liés les uns aux autres par les ions OH^- et probablement aussi par les molécules d'eau⁽⁶⁷⁾, comme le montre le schéma suivant :



⁽⁶⁵⁾ P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.*, 1901, 29, 107 ; 56, 261.

⁽⁶⁶⁾ A. WERNER, *Ber.*, 1907, 40, 2113.

⁽⁶⁷⁾ S. CHABEREC et A. E. MARTELL, *Organic Sequestering Agents*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959.

Ce schéma linéaire se développe dans les trois dimensions pour que le nombre de coordination du rhodium soit atteint et le réseau géant soit neutre en donnant le rapport rhodium sur OH⁻ de 1 : 3. La formation de cette structure condensée et géante est à la base de la diminution de la solubilité de l'hydroxyde de rhodium, dans un acide, après chauffage ou après vieillissement. La décantation facile de l'hydroxyde de rhodium vieilli ou chauffé et le fait que l'hydroxyde frais et jaune ne peut être séparé sans centrifugation prouvent que pendant le vieillissement ou le chauffage de l'hydroxyde il se produit un grossissement de la structure polymoléculaire d'hydroxyde. Dans l'hydroxyde frais et rapidement centrifugé les agrégats sont relativement petits et par conséquent facilement attaqués par les acides. Il est possible que le chauffage des hydroxydes vieillis ou chauffés avec de l'acide puisse aboutir à une solubilisation sans qu'il y ait pour autant une transformation complète des polymolécules à l'état monomoléculaire. Mulay et Selwood (⁶⁸) ont déjà signalé dans le cas du fer l'existence d'ions du type [Fe(OH)₂Fe]⁴⁺. Il se peut aussi qu'un ou deux hydroxogroupes des macromolécules restent attachés au rhodium qui donnera un complexe moins rapide. Ce sont ces types polynucléaires ou les formations peu chargées qui donnent les bandes lentes dans l'électrophorèse des solutions obtenues à partir d'hydroxyde de rhodium vieilli ou chauffé.

La meilleure condition pour obtenir l'hydroxyde de rhodium reste donc la précipitation par NaOH ou par KOH à froid suivie d'une séparation immédiate par centrifugation. Si l'on part d'un sel de rhodium comme le chlorure, les opérations de précipitation suivie de dissolution dans l'acide perchlorique doivent être répétées jusqu'à ce que l'électrophorèse de la solution, en milieu acide perchlorique normal, ne donne qu'une seule bande cationique et rapide de rhodium. Dans ce qui suit nous entendrons par « hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur » un hydroxyde qui a répondu à cette condition.

Perchlorate de rhodium (III). — Lorsque l'on porte à l'ébullition un chlorosel de rhodium dans de l'acide perchlorique (~ 5 N), on obtient une solution jaune-rouge. Récemment cette solution a été prise comme point de départ pour la préparation du perchlorate de rhodium. Jørgensen (³⁶) a étudié le spectre d'absorption d'une solution obtenue en maintenant à l'ébullition pendant une demi-heure un mélange de 0,5 g de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ et 50 ml de HClO_4 5 M. Il a attribué les bandes d'absorption à 395 et à ~ 303 m μ données par cette solution diluée jusqu'à HClO_4 N, à $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ qui aurait été formé pendant le chauffage. Ayres et Forrester (³⁷) ont préparé un composé jaune par chauffage

(⁶⁸) L. N. MULAY et P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2693.

de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ avec HClO_4 5 M. Ils rapportent que l'analyse du composé correspond à la formule $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Ces auteurs obtiennent également les mêmes maxima que ceux observés par Jørgensen sans cristallisation (Ayres et Forrester 395 et 300 m μ ; Jørgensen 395 et 300 m μ).

La réaction entre l'hydroxyde et l'acide perchlorique a été étudiée en premier lieu par Grube et ses coll. L'hydroxyde de rhodium précipité d'une solution aqueuse de rhodium-hexachlorure de sodium et dissous dans HClO_4 leur avait donné une solution rouge foncé. Dans cette solution Grube et Kesting (69) ont supposé la formation d'un composé dont la formule $[\text{Rh}(\text{OH})_2\text{ClO}_4]$ a été mise en doute par Ayres et Forrester (37). Jørgensen (36) conclut à la formation de perchlorates basiques pendant le titrage de $\text{Rh}(\text{OH})_3$. Comme nous l'avons déjà signalé une solution de l'hydroxyde de rhodium est jaune clair et non rouge foncé.

Une étude comparative et préliminaire de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans l'acide perchlorique et de celle obtenue soit d'après la méthode de Jørgensen soit d'après la méthode d'Ayres et Forrester a révélé (35) que les composés de rhodium dans les deux cas sont différents. On a également trouvé que les composés formés dans les méthodes de Jørgensen et d'Ayres et Forrester sont les mêmes. Nous nous sommes donc proposés de faire une étude détaillée de la préparation du perchlorate de rhodium et de ses propriétés. Nous avons cherché ensuite d'autres méthodes qui pourraient donner $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Nous avons ainsi étudié la réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate mercurique. Nous avons également préparé le nitrate de rhodium et étudié son comportement électrophorétique et spectrophotométrique.

Préparation du perchlorate de rhodium d'après les méthodes de Jørgensen et d'Ayres et Forrester. — Nous avons étudié l'influence de l'ébullition de la solution de Na_3RhCl_6 et de RhCl_3 dans l'acide perchlorique. Nous avons porté à l'ébullition d'une part une solution de 50 mg de Na_3RhCl_6 , 12 H_2O dans 5 ml de HClO_4 5 M et d'autre part une solution de 50 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ dans 20 ml HClO_4 5 M. Chaque solution au départ, de couleur rouge, contient le rhodium sous une forme qui migre anioniquement dans HClO_4 1 N. Après 5 minutes environ d'ébullition les solutions se troublent graduellement en brun rouge. Ayres et Forrester (37) supposent que ce précipité est un chloroperchlorate de rhodium. Un chloroperchlorate doit être en effet soluble. Ce précipité se dissout après 10 minutes en prolongeant le chauffage. L'électrophorèse de cette solution révèle deux espèces cationiques de

(69) G. GRUBE et E. KESTING, Z. elektrochem., 1933, 39, 955.

rhodium dont la plus rapide est en quantité plus importante. Nous n'avons pu par électrophorèse observer aucune variation appréciable ni de la quantité relative ni de la nature de ces deux complexes cationiques.

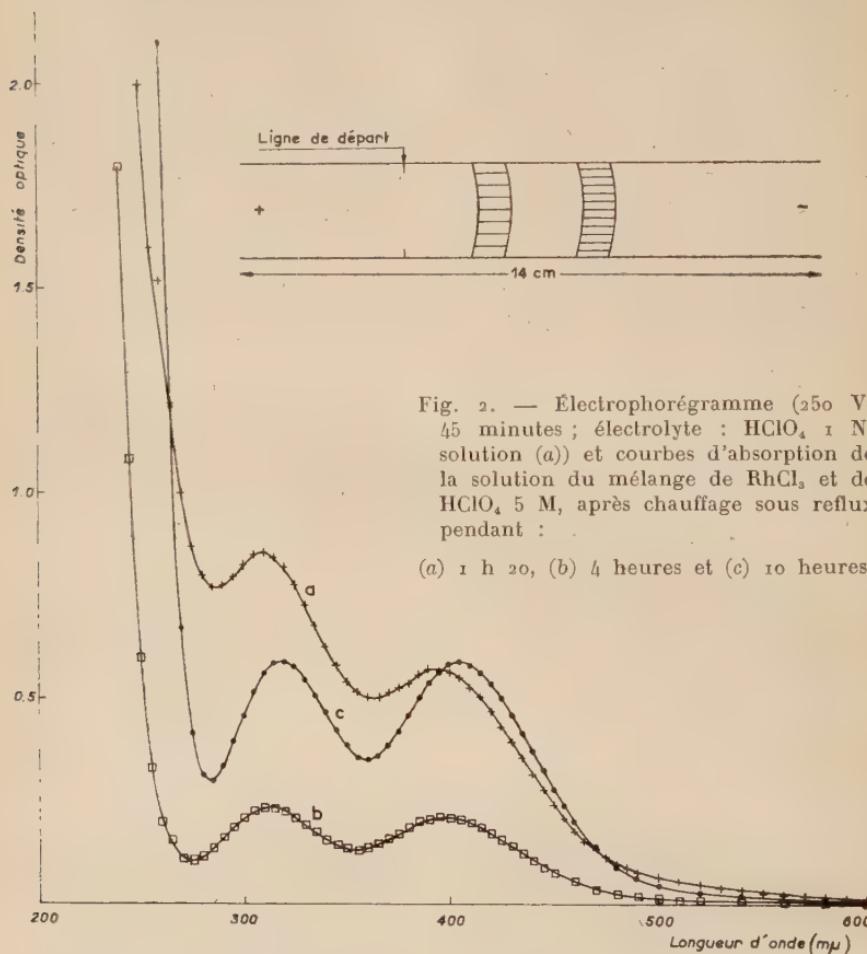


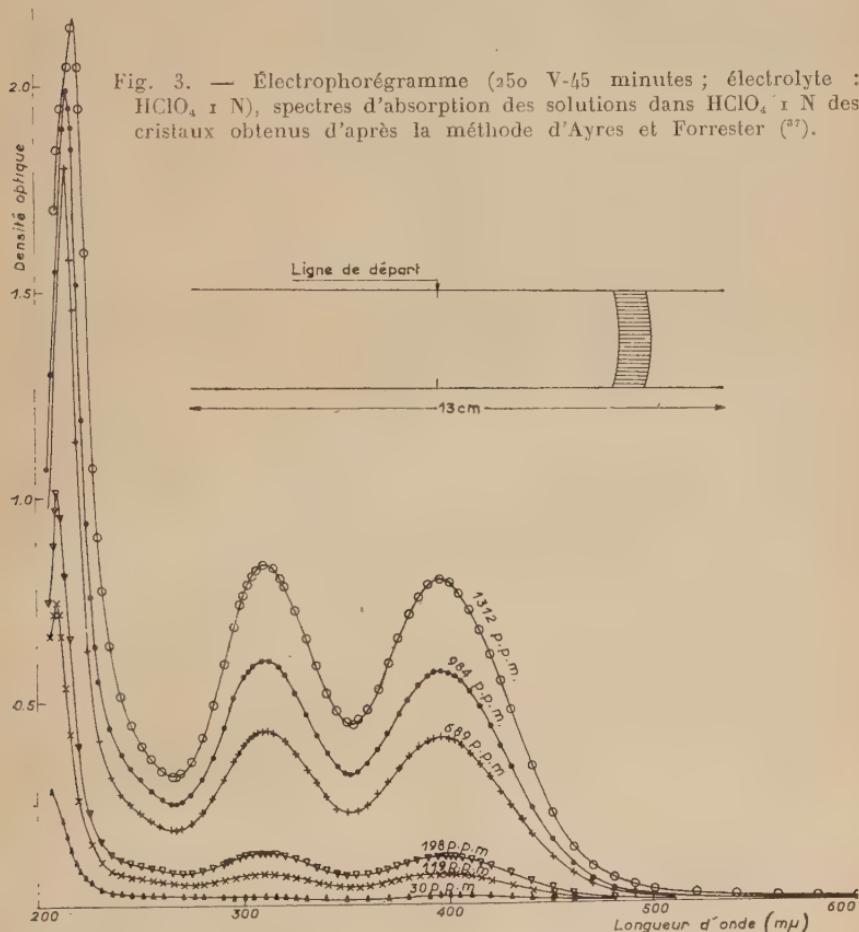
Fig. 2. — Électrophorégramme (250 V, 45 minutes ; électrolyte : HClO_4 1 N, solution (a)) et courbes d'absorption de la solution du mélange de RhCl_3 et de HClO_4 5 M, après chauffage sous reflux pendant :

(a) 1 h 20, (b) 4 heures et (c) 10 heures.

niques même si nous avons poursuivi l'ébullition sous reflux pendant 10 heures.

La figure 2 donne les spectres et l'électrophorégramme de cette solution après différents intervalles du chauffage. Le premier spectre relevé après 1 heure et 20 minutes de chauffage contient déjà deux maxima l'un à 310 et l'autre à 395 μm . Après 4 heures de chauffage le spectre évolue davantage de telle sorte que la différence entre la hauteur des deux maxima diminue et ceux-ci ont une tendance à se déplacer vers les grandes longueurs d'ondes. Ainsi les maxima de spectre relevé après 10 heures de chauffage sont à 318 et 405 μm .

La conservation sous vide, dans un dessiccateur, de ces deux solutions donne des cristaux jaunes en forme d'aiguilles. Ces cristaux après lavage avec de l'acide perchlorique concentré ont été dissous dans HClO_4 1 N. L'électrophorèse de cette solution donne alors une bande unique,



cationique, dont la mobilité correspond à la bande rapide de la solution-mère, tout en restant inférieure à celle du rhodium présent dans la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium dans HClO_4 1 N.

Le spectre d'absorption des solutions de cristaux dans l'acide perchlorique normal ou dans l'eau distillée sont les mêmes et sont identiques à celui de la solution qui a fourni ces cristaux.

La figure 3 montre les spectres pour différentes dilutions de la solution aqueuse de ces cristaux. Les deux maxima se produisent pour

toutes les concentrations entre 30 et 1 300 p. p. m. pour le rhodium. On observe de plus une forte absorption vers $210 \text{ m}\mu$. Le maximum de cette bande se déplace vers la région de fréquences élevées lorsqu'on dilue la solution. La loi de Beer est valable pour les deux maxima à 310 et à $395 \text{ m}\mu$ mais non pour le maximum de fréquence élevée (fig. 4). Pour les solutions diluées on observe un épaulement entre 240 et $260 \text{ m}\mu$. La validité de la loi de Beer pour les maxima 310 et $395 \text{ m}\mu$ indique la stabilité du composé formé par ces méthodes.

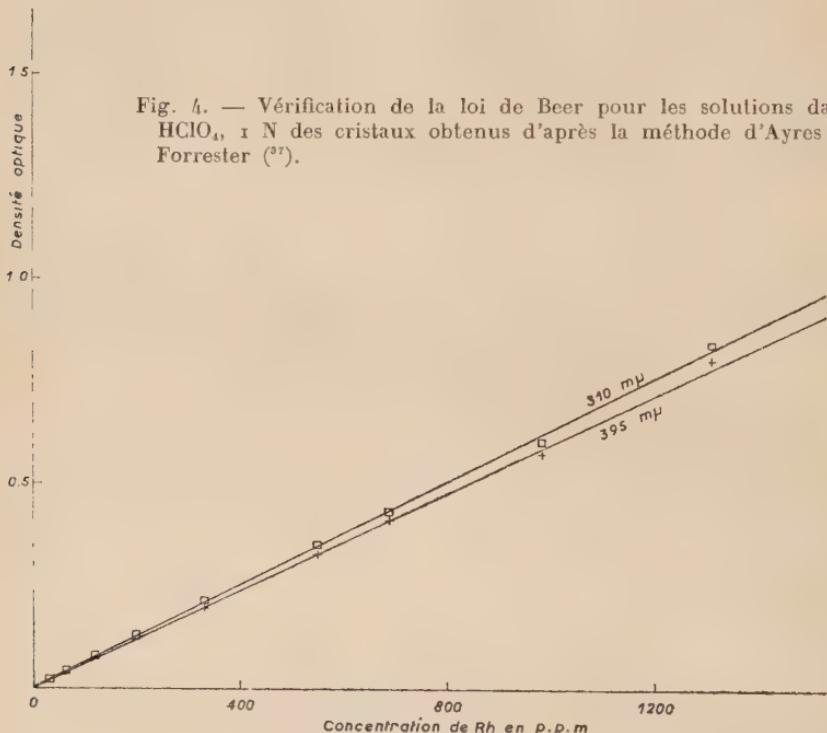


Fig. 4. — Vérification de la loi de Beer pour les solutions dans HClO_4 , 1 N des cristaux obtenus d'après la méthode d'Ayres et Forrester (²⁷).

Préparation du perchlorate de rhodium par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans l'acide perchlorique normal. — L'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur, préparé par la méthode que nous venons de décrire, se dissout facilement dans de l'acide perchlorique normal. La solution jaune clair qui en résulte donne par électrophorèse (fig. 5) une seule bande rapide et cationique de rhodium. Nous avons pu constater par comparaison des mobilités électrophorétiques de différents ions que le complexe formé dans cette solution porte trois charges positives. Il est fortement adsorbé au point d'application sur un papier imprégné de résine échangeuse de cations Dowex-50. Dans la chromatographie sur papier Whatman n° 1, le

rhodium de cette solution se déplace avec le front du solvant en H_2O ou en $HClO_4$ 1 N.

Nous avons obtenu le perchlorate de rhodium solide par évaporation de cette solution sous vide à la température ambiante. Les cristaux séchés entre les plis d'un papier-filtre se présentent sous forme d'aiguilles

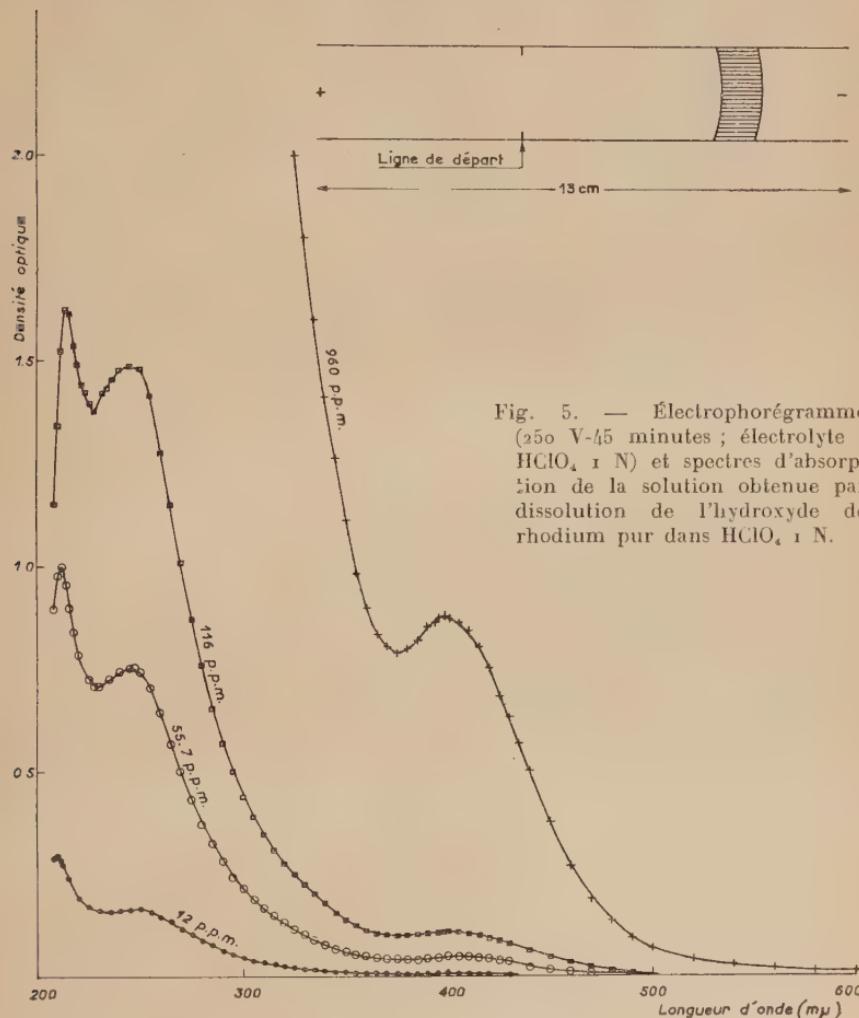


Fig. 5. — Électrophorégramme (250 V-45 minutes ; électrolyte : $HClO_4$ 1 N) et spectres d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans $HClO_4$ 1 N.

jaunes d'environ 3 mm de longueur. Le perchlorate solide est fortement hygroscopique et on doit le conserver par conséquent dans un dessiccateur. Il se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution jaune claire. La solution en milieu perchlorique s'est montrée stable pendant une période de plusieurs mois. Elle donne un électrophorégramme identique à celui fourni par la solution d'origine des cristaux.

Analyse du perchlorate solide de rhodium : le rhodium a été dosé à l'état métallique en réduisant son perchlorate par la poudre de zinc. Le précipité lavé et séché à 160° a été pesé. L'ion perchlorate a été dosé gravimétriquement par la méthode du nitron (70). Les résultats obtenus sont les suivants :

	Rh	ClO_4^-
Calc. p. 100 (d'après $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$) . . .	20,2	58,58
Tr. p. 100 (d'après $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$) . . .	19,7 19,89	58,76, 58,22

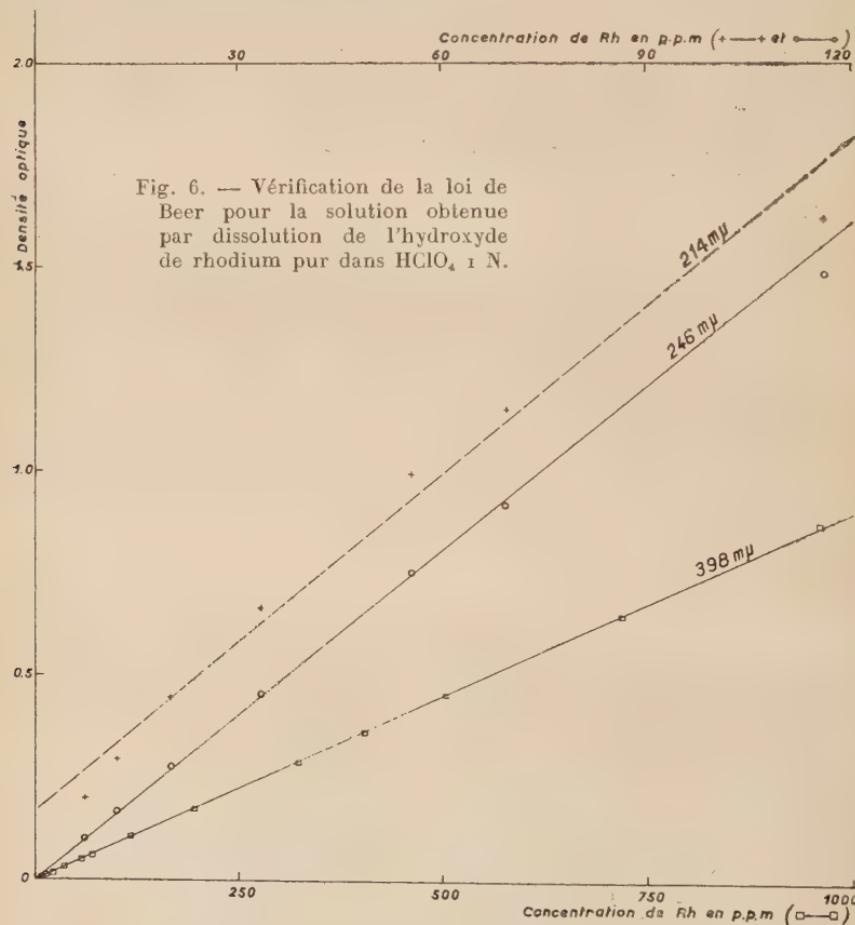


Fig. 6. — Vérification de la loi de Beer pour la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1 N.

La figure 5 montre le spectre d'absorption de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur et de l'acide perchlorique

(70) C. DUVAL, *Traité de Micro-Analyse Minérale*, 1957, 4, 767. Presses Scientifiques Internationales, Paris.

normal à diverses concentrations de rhodium. Pour les concentrations supérieures à 120 p. p. m. de rhodium, l'absorption aux longueurs d'onde inférieures à 300 m μ est trop grande pour être mesurée et on enregistre seulement un maximum à 398 m μ et un minimum à 375 m μ . Pour les solutions plus diluées on observe en plus de cette bande deux maxima, l'un à 246 et l'autre à 214 m μ . Ce dernier maximum se déplace vers la région de fréquences élevées lorsqu'on diminue la concentration de la solution. Les positions des maxima à 246 et à 398 m μ sont relativement peu influencées. Les maxima se déplacent vers les grandes longueurs d'onde pour de grandes dilutions de la solution. En ce qui concerne les longueurs d'onde 246 et 398 m μ la loi de Beer s'est montrée applicable pour une gamme de concentration de rhodium de 7,2 à 960 p. p. m., ce qui indique la stabilité du complexe formé par l'hydroxyde de rhodium dissous dans HClO₄ 1 N. La loi de Beer n'est pas valable pour le maximum à 214 m μ (fig. 6).

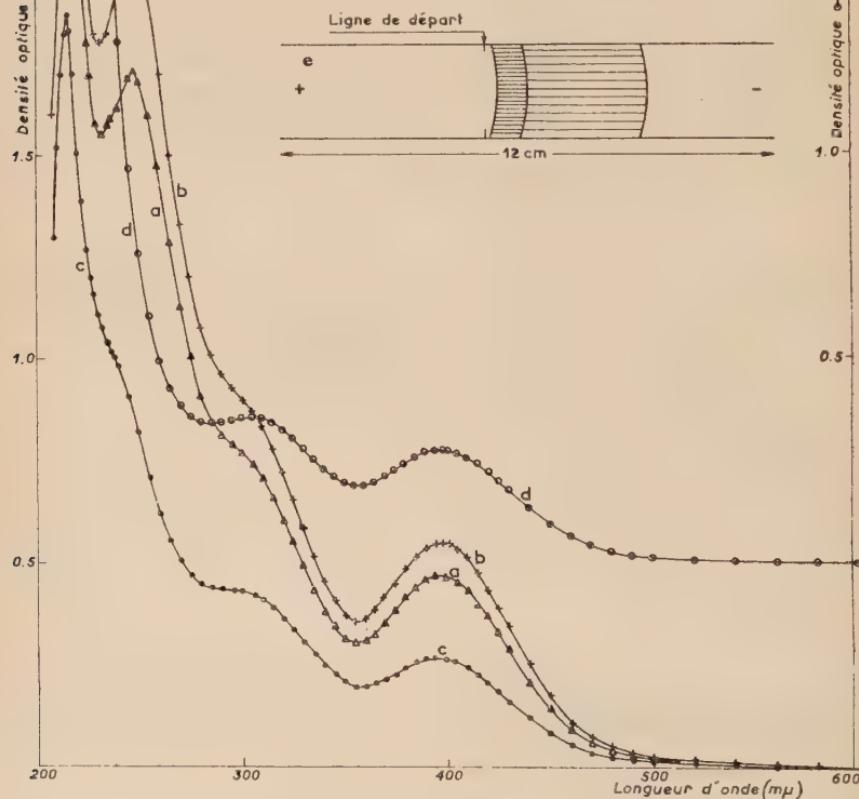
La figure 7 montre l'influence exercée par le chauffage au bain-marie de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium dans HClO₄ 0,1 N sur le spectre d'absorption du perchlorate de rhodium. Sur la courbe d'absorption (*a*) se développe graduellement un épaulement autour de 300 m μ et le maximum de 246 m μ disparaît. Ce changement est plus rapide quand on chauffe la solution sur un béc Bunsen. La courbe (*d*) après ébullition pendant 8 minutes révèle deux maxima nets et sa forme devient identique à celle de la courbe donnée par Jørgensen ou à celle de la figure 3. Ces résultats ainsi que la figure 7 e qui montrent une diminution de la mobilité du rhodium, suggèrent que l'hydrolyse de l'espèce de rhodium présente dans la solution initiale a lieu pendant le chauffage. Il est donc évident que le spectre de la figure 3 est celui d'un hydroxo aquocomplexe mais non de l'hexaquocomplexe [Rh(H₂O)₆]³⁺.

Nous montrons sur la figure 8 les électrophorégrammes de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium dans HClO₄ 1 N chauffée avec NaCl. Après chauffage au bain-marie pendant 1 heure l'unique bande de la solution initiale est remplacée par trois bandes cationiques et une neutre. Un chauffage de plus de 100 heures donne trois bandes cationiques. Le chauffage sous reflux pendant 5 heures détruit complètement la bande rapide due à [Rh(H₂O)₆]³⁺ et ne laisse que deux bandes de rhodium dont les mobilités correspondent à celles des espèces de rhodium dans les solutions obtenues d'après la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester. La figure 9 représente les spectres (1) de la solution fraîche de l'hydroxyde de rhodium dans HClO₄ 1 N, (2) de la solution (1) chauffée pendant 1 heure au bain-marie, (3) de la solution (2) chauffée pendant 107 heures et (4) de la solution (3) après l'ébullition de 5 heures. Les variations dans les formes des courbes montrent bien que les deux bandes d'absorption à 305 et à 396 m μ sont données par un aquochlorocomplexe ou hydroxo aquocomplexe

Fig. 7. — Électrophorégramme (250 V-45 minutes ; électrolyte : $\text{HClO}_4 \frac{\text{N}}{10}$, solu-

tion (d)) et courbes d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans $\text{HClO}_4 \frac{\text{N}}{10}$.

(a) Vieillie pendant 1 heure. (b) Vieillie pendant 24 heures.
 (c) Vieillie pendant 48 heures. (d) Solution (c) chauffée sur béc Bunsen pendant 8 minutes.



de rhodium, qui aurait été formé pendant le chauffage. En considérant les proportions relatives des différents constituants dans la solution, révélées par la figure 8, on voit que c'est le spectre du monochloropentaquo- ou du monohydroxopentaquo-complexe de rhodium qui est en quantité dominante.

La figure 10 montre les électrophorégrammes (1) du complexe de rhodium préparé en chauffant la solution de chlorure de rhodium ou de rhodium-hexachlorure de sodium avec HClO_4 5 M, et (2) de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1 N, tous deux réalisés sur la même bande de papier avec

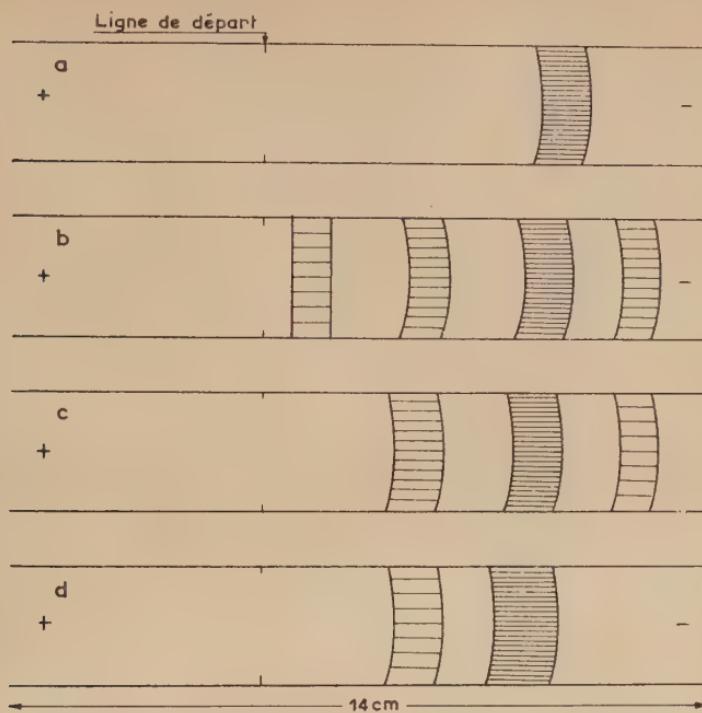


Fig. 8. — Électrophorégrammes (250 V-45 minutes ; électrolyte : HClO_4 1 N) :

- (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1 N.
- (b) La solution (a) chauffée au bain-marie pendant 1 heure avec NaCl .
- (c) La solution (b) après chauffage de 100 heures au bain-marie.
- (d) La solution (c) chauffée sous reflux pendant 5 heures.

HClO_4 1 N comme électrolyte. La mobilité du composé formé par la méthode (1) est inférieure à celle du complexe formé par la méthode (2). Cette observation ainsi que les précédentes nous amènent à conclure qu'au cours du processus (1) un chloro aquo- et (ou) un hydroxo aquo-complexe sont formés tandis que la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1 N ne donne que l'espèce la plus rapide à savoir l'hexaquocomplexe.

La coloration du précipité obtenu par chauffage de Na_3RhCl_6 ou de RhCl_3 dans l'acide perchlorique est brun rougeâtre, coloration qui est également celle de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde chauffé et (ou) abandonné pendant un temps très long. Cet hydroxyde, comme nous l'avons vu, est macromoléculaire, formé de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ et aussi peut-être de $\text{RhCl}(\text{OH})_2$ et de RhCl_2OH . Du fait que l'acide perchlorique entraîne la destruction du réseau de l'hydroxyde de rhodium on peut supposer que cette destruction soit partielle et donne des ions

formés par deux ou plusieurs atomes de rhodium et qu'un ou deux hydroxy-groupes soient encore liés au rhodium en donnant des espèces ioniques moins rapides. Les électrophorégrammes et les résultats d'études spectrophotométriques confirment aussi cette conclusion. Comme nous le verrons plus loin dans le cas du sulfate de rhodium, la présence d'un ion négatif dans le champ électrostatique du $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ détruit la symétrie de ce dernier. Par conséquent, on peut alors s'attendre à l'existence de deux bandes d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet. C'est ce que nous observons dans le cas de la solution du perchlorate de rhodium préparé en chauffant un chlorosel de rhodium avec de l'acide perchlorique. Ce spectre est identique à celui obtenu par chauffage de la solution de perchlorate de rhodium résultant de la dissolution de l'hydroxyde dans $HClO_4$ 1 N.

De plus on obtient aisément le spectre avec les deux maxima à 305 et à 396 $m\mu$ si une solution préparée à partir de l'hydroxyde de rhodium est chauffée dans les conditions qui favorisent l'hydrolyse, par exemple en $HClO_4$ 1 N/10.

Préparation du perchlorate de rhodium par action

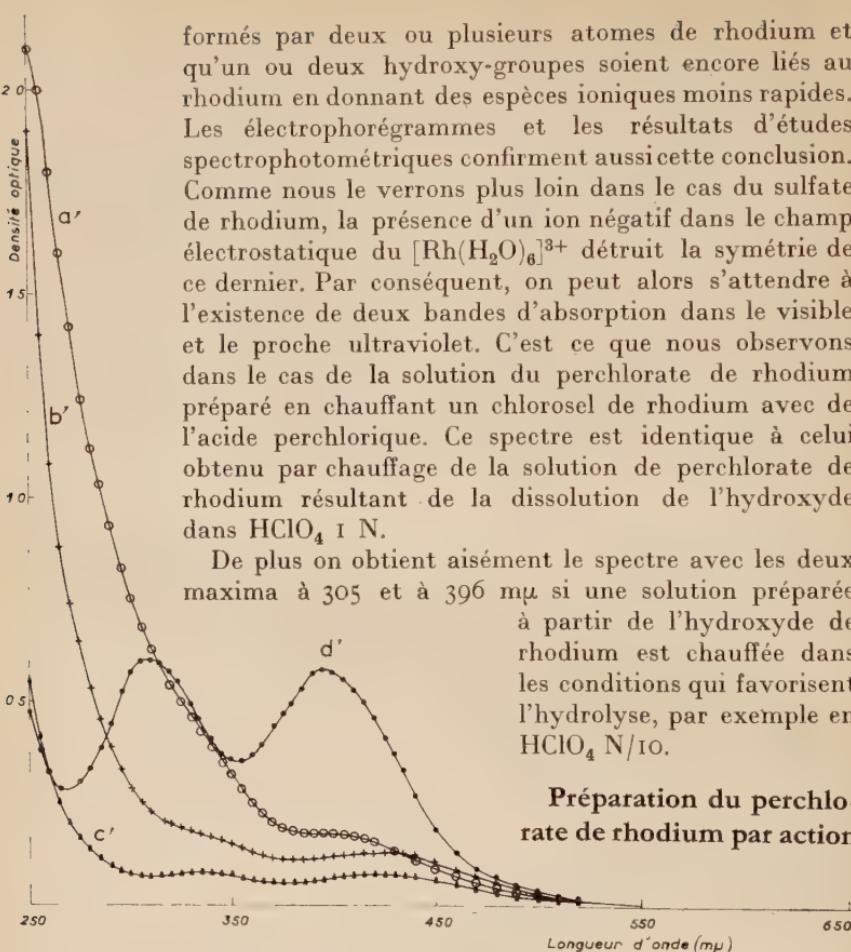


Fig. 9. — Courbes d'absorption de :
 (a') La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans $HClO_4$ 1 N.
 (b') La solution (a') chauffée au bain-marie pendant 1 heure avec $NaCl$.
 (c') La solution (b') après chauffage de 107 heures au bain-marie.
 (d') La solution (c') chauffée sous reflux pendant 5 heures.

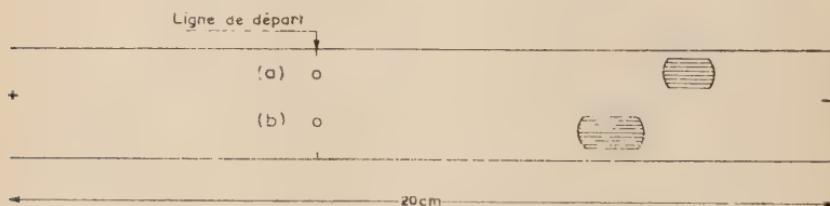


Fig. 10. — Électrophorégramme (250 V-75 minutes ; électrolyte : $HClO_4$ 1 N) de :
 (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans $HClO_4$ 1 N.
 (b) La solution dans $HClO_4$ 1 N des cristaux obtenus d'après la méthode d'Ayres et Forrester (37).

du perchlorate mercurique sur le chlorure de rhodium (III). — Le mercure a une grande affinité pour les chlorogroupes et cette

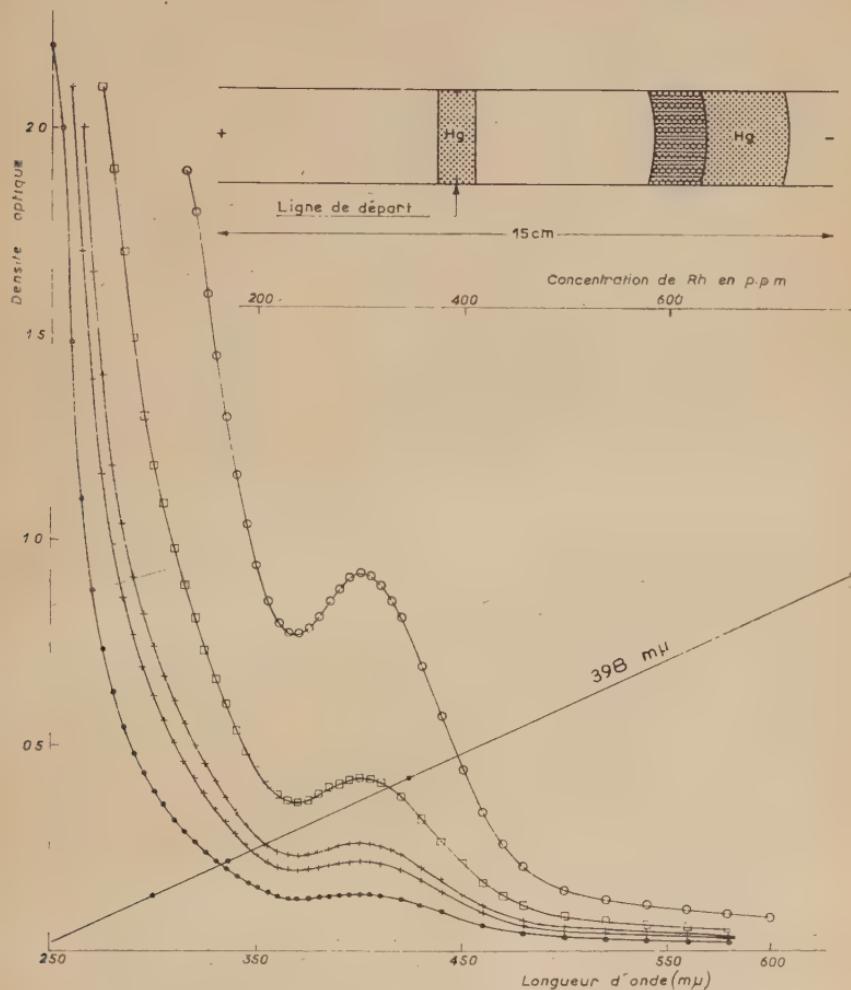


Fig. 11. — Electrophorégramme (250 V-45 minutes ; électrolyte : HClO_4 1 N), spectres d'absorption et vérification de la loi de Beer pour la solution dans HClO_4 1 N du perchlorate de rhodium obtenu par action du perchlorate mercurique sur le chlorure de rhodium.

propriété a déjà été utilisée pour la préparation du perchlorate de palladium par réaction entre un chlorosel de palladium et le perchlorate mercurique (71). Nous avons pensé, par analogie que la

(71) C. K. JORGENSEN, *Absorption Spectra of Complexes of Heavy Metals*. Report of Contract n° DA-91-508-EUC-247, 1958.

réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate mercurique pourrait donner du perchlorate de rhodium (*).

Nous avons obtenu le perchlorate de mercure sous forme d'un solide blanc par réaction de l'acide perchlorique sur l'oxyde jaune de mercure.

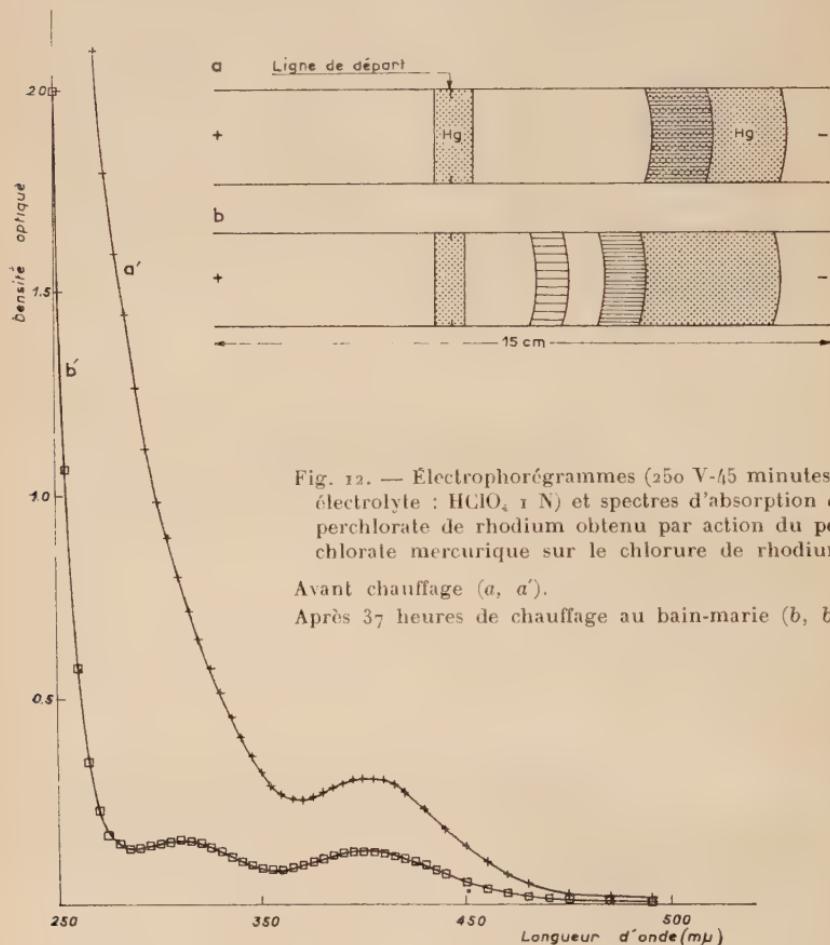


Fig. 12. — Électrophorégrammes (250 V-45 minutes : électrolyte : HClO_4 1 N) et spectres d'absorption du perchlorate de rhodium obtenu par action du perchlorate mercurique sur le chlorure de rhodium.

Avant chauffage (a, a').

Après 37 heures de chauffage au bain-marie (b, b').

Nous en avons vérifié la pureté par électrophorèse dans l'acide perchlorique normal. Cette solution donne une bande rapide et cationique de mercure en milieu perchlorique. Lorsqu'on fait réagir la solution du perchlorate de mercure avec du chlorure de rhodium dans HClO_4 1 N, il en résulte une solution jaune clair après environ 15 minutes de chauffage au bain-marie. La figure 11 montre l'électrophorégramme de cette

(*) Nous remercions tout particulièrement M. Jørgensen qui a bien voulu nous suggérer cette méthode pour l'obtention de l'ion hexaquo de rhodium.

solution. On obtient une seule bande rapide et cationique. La mobilité de la forme du rhodium obtenue par cette méthode est identique à celle de la forme provenant de la solution à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1 N. Outre la bande de rhodium on trouve sur l'électrophorégramme deux bandes de mercure, l'une à la même place que celle du perchlorate de mercure et l'autre au point d'application de la solution constituant le mélange. Nous pensons que cette dernière bande est due à la formation du $[\text{HgCl}_2]^0$ par réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate de mercure.

La figure 11 montre le spectre d'absorption de la solution de perchlorate de rhodium obtenu par cette méthode. Il est identique au spectre obtenu avec l'hydroxyde de rhodium dissous dans HClO_4 1 N. Le spectre ainsi que la mobilité électrophorétique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sont parfaitement reproductibles, même pour une solution abandonnée pendant 6 mois à la température ambiante. Par contre la mobilité ainsi que le spectre changent d'une façon appréciable après chauffage. La figure 12 montre l'influence exercée par le chauffage (bain-marie pendant — 37 heures) sur le spectre et la mobilité de l'espèce de rhodium dans cette préparation. La diminution de la mobilité serait due à l'hydrolyse provoquée par le chauffage qui s'accompagne comme nous l'avons mentionné plus haut d'un remplacement d'une molécule d'eau par OH^- à cause de la perte d'un proton. Cet effet diminue la charge totale du complexe de rhodium. L'apparition de l'autre bande, à 303 $\mu\mu$ après chauffage confirme aussi comme nous l'avons vu l'hydrolyse de l'ion hexaquo de rhodium.

Malheureusement la séparation de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et de Hg^{2+} est difficile à effectuer. Tous nos efforts pour isoler $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ exempt de mercure ont échoué.

Complexe hexaquo de rhodium en milieu nitrique. — Nous n'avons pu trouver dans la littérature aucune méthode satisfaisante qui puisse donner un nitrate de rhodium à l'état pur (72). Wollaston (73) a montré que la solution d'hémihydroxyde de rhodium dans l'acide nitrique est incristallisable. L'hydroxyde de rhodium, non exempt de l'alcali, a donné une solution jaune dans l'acide nitrique. Berzélius (74) a concentré cette solution jusqu'à consistance sirupeuse mais n'a trouvé aucun indice de cristallisation. Leidié (75) pense avoir obtenu un nouveau composé de rhodium, un chloronitrate, auquel il assigne la formule $[\text{Rh}_2\text{Cl}_3, 3 \text{ NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{ONO}_5]$.

(72) N. V. SIDGWICK, *Chemical Elements and their Compounds*. The Clarendon Press, Oxford, 1950, 1520.

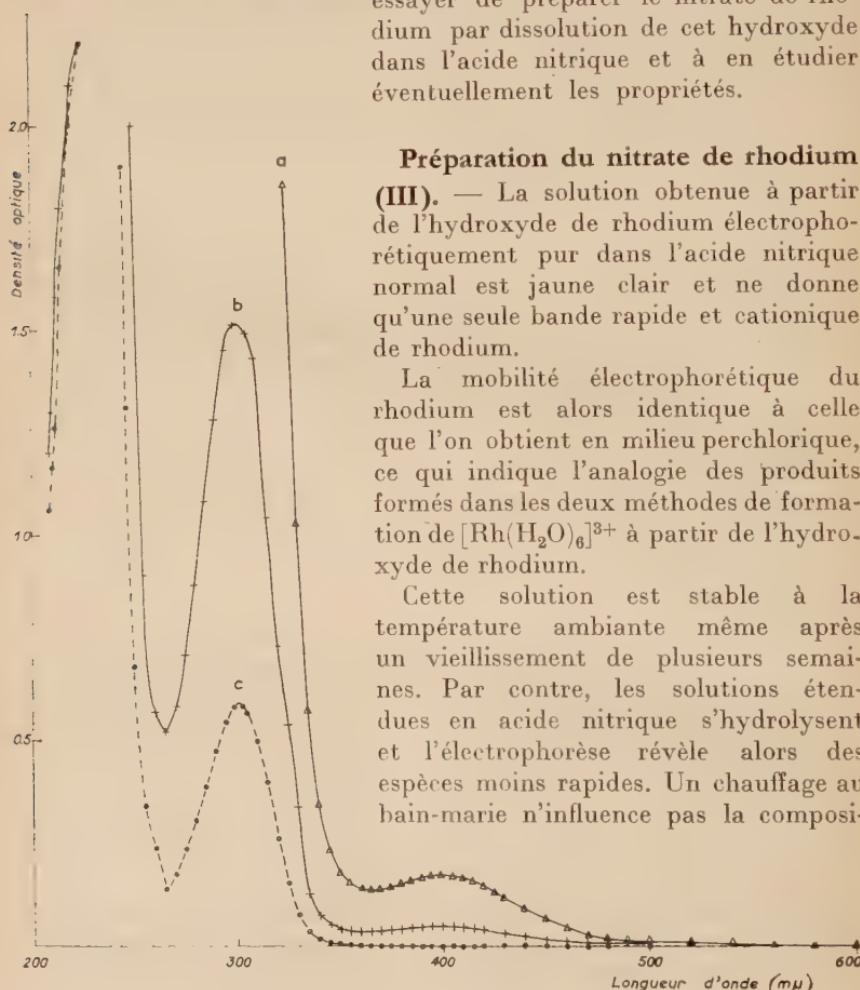
(73) W. H. WOLLASTON, *Phil. Trans.*, 1829, 119, 1.

(74) J. J. BERZÉLIUS, *Phil. Mag.*, 1829, 5, 395 ; 1829, 6, 146.

(75) E. LEIDIÉ, *Recherches sur quelques combinaisons du rhodium*, Paris, 1889, 47, 257.

Au cours de ses études sur le comportement électrophorétique de la solution de l'hydroxyde de rhodium (à partir du chlorure) dans divers acides, Lederer (32) a démontré que le rhodium dans l'acide nitrique se présente essentiellement sous forme d'un complexe bivalent et cationique ; $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y existe également mais en plus faible quantité. Le fait que nous ayons pu obtenir une solution composée uniquement de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ lors de la dissolution d'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans HClO_4 1 N nous a incité à

essayer de préparer le nitrate de rhodium par dissolution de cet hydroxyde dans l'acide nitrique et à en étudier éventuellement les propriétés.



Préparation du nitrate de rhodium (III). — La solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans l'acide nitrique normal est jaune clair et ne donne qu'une seule bande rapide et cationique de rhodium.

La mobilité électrophorétique du rhodium est alors identique à celle que l'on obtient en milieu perchlorique, ce qui indique l'analogie des produits formés dans les deux méthodes de formation de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ à partir de l'hydroxyde de rhodium.

Cette solution est stable à la température ambiante même après un vieillissement de plusieurs semaines. Par contre, les solutions étendues en acide nitrique s'hydrolysent et l'électrophorèse révèle alors des espèces moins rapides. Un chauffage au bain-marie n'influence pas la composi-

Fig. 13. — Courbes d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HNO_3 1 N ((a) plus concentré que (b)).
(C) Courbe d'absorption de l'acide nitrique 0,25 N.

tion de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dans un excès de HNO_3 1 N. Pour les concentrations entre 0,1 N et 2 N d'acide nitrique, l'ion hexaquo de rhodium se déplace comme une seule bande cationique et rapide. Il est fortement adsorbé au point d'application sur un papier imprégné de résine échangeuse de cations Dowex-50.

La figure 13 *a*, *b* montre le spectre d'absorption obtenu par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans HNO_3 1 N. Nous n'avons pas pu étudier de façon précise le spectre d'absorption de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sous forme de nitrate pour les longueurs d'onde inférieures à 350 m μ en raison de la forte absorption de NO_3^- dans le proche ultraviolet. Nous présentons dans la figure 13 *c* le spectre d'absorption de l'acide nitrique dilué. La comparaison des deux permet de conclure que seul le maximum à 400 m μ est caractéristique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dans ce milieu.

Réaction entre le nitrate de rhodium et le nitrate de sodium. — En mélangeant une solution de nitrate de sodium et une solution de nitrate de rhodium, Berzélius⁽¹⁾ a obtenu des cristaux rouge foncé qui seraient selon lui du nitrate double.

Nous avons étudié les mobilités électrophorétiques de la solution du nitrate de rhodium dans l'acide nitrique normal en utilisant différents mélanges en proportions variables de NaNO_3 et HNO_3 de façon que la concentration globale en NO_3^- soit égal à 1 N et nous avons observé que le rhodium se déplace toujours comme un cation rapide. Par contre dans NaNO_3 1 N seul, utilisé comme l'électrolyte, le rhodium reste au point d'application. La chromatographie donne des résultats identiques pour les solvants de concentration en acide supérieur à 0,1 N où le rhodium se déplace rapidement sur le chromatogramme en donnant la valeur de $R_f = 0,91$. Avec un solvant HNO_3 0,1 N + NaNO_3 0,9 N, nous avons observé autre cette bande principale une bande peu intense au point d'application. Quand on utilise NaNO_3 1 N (sans HNO_3) pour développement du chromatogramme tout le rhodium reste également immobile.

Nous avons chauffé au bain-marie une solution aqueuse du mélange de nitrate de sodium et de nitrate de rhodium et nous avons examiné par électrophorèse la composition de la solution après différentes périodes de chauffage. Le nitrate de rhodium semble transformé complètement en complexe neutre au bout d'une demi-heure. Une partie aliquote de cette solution passe sans être adsorbée sur une colonne de résine échangeuse d'anions Dowex-2. Le maximum à 400 m μ caractéristique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en milieu acide nitrique disparaît après chauffage et on n'observe aucun maximum entre 350 et 600 m μ .

Discussion. — Nous nous trouvons en présence de trois faits :
1° Le complexe de rhodium de la solution jaune brun obtenu par

la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester migre moins rapidement (en électrophorèse) que le complexe formé par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans HClO_4 ou HNO_3 1 N, ou par action du perchlorate de mercure sur le chlorure de rhodium.

2^o Le spectre de la solution obtenue d'après la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester contient deux maxima pas très éloignés tandis que le spectre de la solution obtenue en partant de l'hydroxyde de rhodium ou par la méthode du perchlorate de mercure ne présente qu'une bande d'absorption dans cette région.

3^o Enfin, le chauffage de la solution aqueuse du composé obtenu par les dernières méthodes, seule ou contenant NaCl , donne le spectre caractéristique du composé formé par la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester.

Tous ces faits révèlent qu'il se forme un chloropentaquo- et (ou) un hydroxypentaquo-complexe de rhodium pendant le chauffage d'un chlorosel de rhodium avec HClO_4 , tandis qu'un hexaquocomplexe de rhodium est produit lors de la dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans HClO_4 1 N ou HNO_3 1 N ou encore par action du perchlorate mercurique sur du chlorure de rhodium.

CHAPITRE III

Sulfates de rhodium (III).

Le rhodium (III) donne selon Krauss et Umbach (⁷⁶) deux sulfates l'un jaune et l'autre rouge.

Le sulfate jaune correspond à la formule $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ et on le prépare (¹) (⁷²) par simple dissolution de l'hydroxyde de rhodium (III) dans l'acide sulfurique étendu. C'est un corps complètement ionisé en solution aqueuse (Gavis et Sienko (⁷⁷)) ainsi que le prouvent les mesures conductimétriques et la précipitation totale et instantanée de tout le rhodium par KOH.

On ne connaît pas encore de méthodes définies de préparation du sulfate rouge et toutes les techniques proposées procèdent par chauffage du sulfate jaune, soit à l'état solide, soit en solution aqueuse. On lui a attribué (¹) la formule $\text{Rh}^{III}[\text{Rh}(\text{SO}_4)_3] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ou $6 \text{ H}_2\text{O}$. Un vieillissement pendant 12 heures de la solution aqueuse de la forme rouge se traduit (⁷²) par un accroissement de la conductivité de la solution et les résultats obtenus correspondent à la formule indiquée. Par contre, l'absence de précipitation, par l'hydroxyde de baryum ou de potassium,

(⁷⁶) F. KRAUSS et H. UMBACH, *Z. anorg. Chem.*, 1929, **180**, 42.

(⁷⁷) J. GAVIS et M. J. SIENKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4983.

même du rhodium non complexé par l'ion SO_4^{2-} reste inexpliquée. Seul Jørgensen (36) a étudié les spectres des sulfates de rhodium. Pour une solution obtenue par ébullition du rhodium métallique dans un mélange de HNO_3 et de H_2SO_4 il rapporte un maximum à $401 \text{ m}\mu$ et un épaulement à $\sim 320 \text{ m}\mu$ sans que la nature du soluté soit définie.

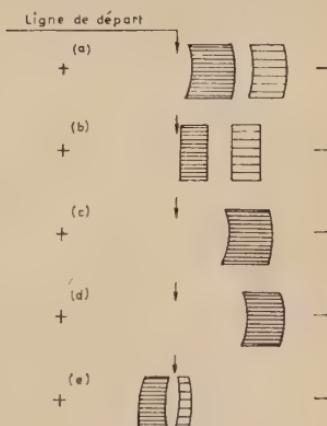
En électrophorèse, le seul travail que l'on puisse citer est celui de Lederer (32) qui a observé que, sur papier et avec un électrolyte formé par un mélange de Na_2SO_4 (5 p. 100) et H_2SO_4 1 N, la majeure partie de rhodium de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde dans l'acide sulfurique dilué se comporte comme anion. La bande électrophorétique ainsi que la solution initiale étaient jaunes.

Nous présentons ci-dessous nos propres résultats électrophorétiques et spectrophotométriques sur les sulfates de rhodium.

Réaction entre l'hydroxyde de rhodium (III) et l'acide sulfurique étendu. — Nous avons dissous l'hydroxyde de rhodium, Rh(OH)_3 , fraîchement préparé et électrophorétiquement pur, dans l'acide sulfurique (a) 0,5 N et (b) 1 N. Nous avons obtenu dans les deux cas une solution jaune. L'électrophorèse de ces deux solutions a été réalisée en se servant dans chaque cas d'acide sulfurique 0,5 N et 1 N comme électrolyte. La solution (a) s'est toujours séparée en deux espèces de cations de rhodium (fig. 14 a, b), que l'électrolyte soit H_2SO_4 0,5 N ou 1 N. Dans l'électrophorèse de la solution (b), en milieu H_2SO_4 0,5 N ou 1 N, on n'obtient qu'une seule espèce cationique rapide (fig. 14 c, d). Les mobilités de la bande de la solution (b) et de la bande rapide de la solution (a) sont identiques pour un électrolyte donné. La figure 14 e représente l'électrophorégramme de la solution (b) en milieu H_2SO_4 0,1 N + Na_2SO_4 5 p. 100.

Fig. 14. — Électrophorégrammes (250 V-45 minutes) de :

- (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 0,5 N (électrolyte : H_2SO_4 1 N) ;
- (b) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 0,5 N (électrolyte : H_2SO_4 0,5 N) ;
- (c) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N (électrolyte : H_2SO_4 1 N) ;
- (d) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N (électrolyte : H_2SO_4 0,5 N) ;
- (e) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N (électrolyte : Na_2SO_4 , 5 p. 100 + H_2SO_4 0,1 N).



Le déplacement du rhodium en milieu sulfurique confirme l'observation de Krauss et Umbach (76), selon laquelle le composé jaune

serait la forme ionique du sulfate et correspondrait au type hexaquo. La présence d'une deuxième espèce lente dans la solution obtenue par dissolution de Rh(OH)_3 dans H_2SO_4 0,5 N est probablement due à la formation d'un sulfate d'hydroxo aquorhodium. On a déjà observé la formation des ions des types $[\text{Rh(OH)}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et $[\text{Rh(OH)}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ lorsqu'on dissout de l'hydroxyde dans des acides dilués (28) (36) (37). Nous discuterons plus loin le comportement anionique du sulfate jaune dans une solution contenant du sulfate de sodium et de l'acide sulfurique.

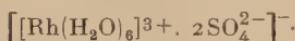
Préparation et propriétés du sulfate jaune de rhodium (III) à l'état solide. — La solution de départ du sulfate jaune de rhodium est obtenue en traitant l'hydroxyde de rhodium pur avec de l'acide sulfurique normal. Elle donne par électrophorèse, en milieu H_2SO_4 1 N, une bande de rhodium cationique et rapide. On prépare le sulfate jaune cristallin par évaporation de cette solution sous vide dans un dessiccateur à acide sulfurique. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles jaunes. On les séche entre deux feuilles de papier-filtre et on les conserve dans un dessiccateur à acide sulfurique, ce sulfate étant très hygroscopique. Les cristaux sont solubles dans l'eau et donnent une solution jaune.

L'électrophorèse de la solution aqueuse, neutre ou dans l'acide sulfurique normal, donne en milieu H_2SO_4 1 N, trois espèces cationiques de rhodium. L'espèce correspondant à la bande la plus rapide est de même mobilité que celle du cation de la solution initiale et constitue la majeure partie. Le rhodium semble donc, soit complexé, soit partiellement hydrolysé lors de l'évaporation de la solution obtenue par dissolution de Rh(OH)_3 dans H_2SO_4 1 N à la température ambiante et sous vide, et nous pouvons en conclure que cette méthode de préparation ne donne pas un sulfate pur d'hexaquorhodium (III).

Mouvement anionique du sulfate jaune de rhodium (III). — L'ensemble de nos résultats indique que le déplacement anionique ou cationique du rhodium en solution aqueuse du sulfate jaune dépend de la nature de l'électrolyte utilisé pour l'électrophorèse. Nous avons fait varier les quantités respectives de Na_2SO_4 et de H_2SO_4 mais toujours de façon à avoir un électrolyte de normalité globale égale à 1, en ions SO_4^{2-} . Une tache d'eau oxygénée déposée à côté de la tache du sulfate a servi à signaler le mouvement électro-osmotique qui varie toujours d'un électrolyte à l'autre. Les électrophorégrammes montrent que le remplacement de l'ion H^+ par l'ion Na^+ dans l'électrolyte entraîne une transformation de la nature ionique du rhodium. De fortes concentrations en ions Na^+ provoquent l'inversion du déplacement de la bande rapide et cationique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vers l'anode, par contre les autres cations

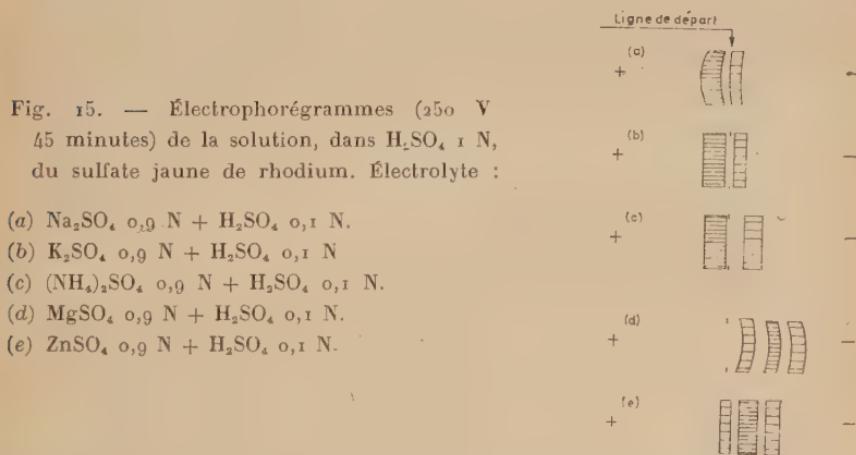
du rhodium sont peu influencés par addition de Na_2SO_4 à l'acide sulfurique.

Ce mouvement anionique d'un cation complexe peut s'expliquer par la formation d'un agrégat ternaire anionique dont le mécanisme de formation serait analogue à celui d'une paire d'ions (cation complexe-anion), effet qui semble particulièrement efficace dans les cas des métaux de transition à charge élevée en milieu sulfate (78). Il faut donc qu'au moins deux ions sulfate s'associent au cation en donnant :



L'existence de tels agrégats a été admise jusqu'ici seulement par des études cinétiques (78). La figure 15 correspond à une autre série d'expériences réalisées dans le même but. Nous y avons seulement fait varier

Fig. 15. — Électrophorégrammes (250 V 45 minutes) de la solution, dans H_2SO_4 1 N, du sulfate jaune de rhodium. Électrolyte :



la nature cationique des sulfates ajoutés à l'acide sulfurique. Nous y avons également observé un effet de formation d'agrégats avec les sulfates de potassium et d'ammonium. Ce comportement n'est pas observé avec les sulfates de zinc ou de magnésium.

Influence du chauffage sur la nature des espèces de rhodium dans la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde dans l'acide sulfurique normal. — La figure 16 b représente l'électrophorégramme d'une solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N, portée à l'ébullition pendant 5 minutes sur un bœuf Bunsen. L'unique bande rapide et cationique de la solution initiale non chauffée (fig. 16 a) est remplacée par deux bandes cationiques, moins rapides, de rhodium (fig. 16 b). L'ébullition de la solution produit donc un abaissement de la charge nette de l'espèce contenant celui-ci. Nous

(78) F. BASOLO et R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 1958, ch. 9. John Wiley and Sons, Inc., New York.

pensons que en milieu H_2SO_4 1 N la coordination des groupes SO_4^{2-} et (ou) HSO_4^- est seule responsable de la réduction de la charge du complexe $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$.

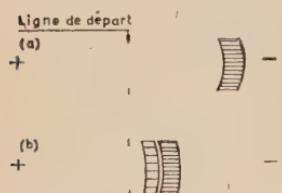


Fig. 16. — Électrophorégrammes (250 V-45 minutes ; électrolyte : H_2SO_4 1 N) de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N.

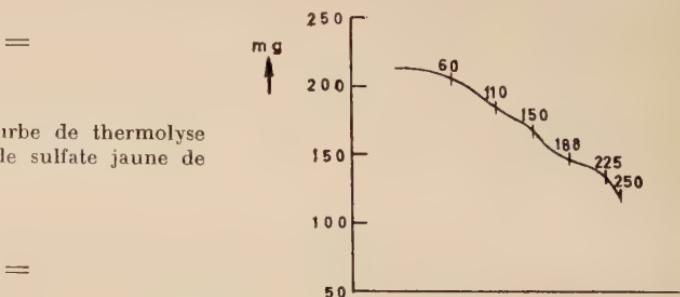
(a) Solution non chauffée ;

(b) Solution portée à l'ébullition pendant 5 minutes.

Sulfate vert de rhodium (III). — D'après Gavis et Sienko (77) le sulfate rouge de rhodium (III) est obtenu par évaporation au bain-marie d'une solution aqueuse du sulfate jaune. La masse brun rouge qui en résulte se présente sous forme de poudre rouge après séchage sous vide dans un dessicateur à acide sulfurique. L'électrophorèse sur papier montre cependant que ce procédé fournit un mélange de diverses espèces de rhodium.

Nous nous sommes servi d'une thermo-balance pour déterminer la température exacte nécessaire pour obtenir une transformation complète du sulfate jaune en sulfate rouge (*). La courbe (fig. 17) de thermolyse

Fig. 17. — Courbe de thermolyse des cristaux de sulfate jaune de rhodium.



a été réalisée par voie graphique sur 210 mg environ de sulfate jaune avec une vitesse de chauffage de 300° par heure. La perte d'eau s'opère en deux étapes définies, l'une à 110° , et l'autre à 190° . La perte de poids constatée (30 p. 100) à la deuxième étape correspond approximativement au poids de l'eau de cristallisation du sulfate jaune $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$, soit de 33,7 p. 100 de la masse totale. Nous avons interrompu le chauffage vers 250° afin d'éviter la décomposition du sulfate formé. La masse fragile ainsi obtenue, qui est vert foncé, se dissout facilement en donnant une solution brun verdâtre. Cette solution aqueuse fraîche-

(*) Nous adressons nos sincères remerciements à M. Duval qui a mis son appareil à notre disposition.

ment préparée donne une seule bande anionique légèrement étalée.

Nous avons étudié la stabilité de la solution aqueuse du sulfate vert à température ambiante. La solution a été suivie pendant 14 jours par électrophorèse à différents intervalles de vieillissement ; nous avons procédé de même avec une solution aqueuse du sulfate jaune. Les électrophorégrammes de ces deux solutions effectués sur la même bande de papier, en utilisant H_2SO_4 N comme électrolyte, montrent que les solutions des deux formes de sulfates s'hydratent et se complexent lentement, et qu'il s'établit un équilibre entre les différentes espèces de rhodium cationiques, anioniques et les espèces neutres. Par contre la solution obtenue à partir d'hydroxyde de rhodium pur dans l'acide sulfurique normal est très stable à température ambiante. Un vieillissement de 9 mois n'a apporté aucun changement dans la nature de l'ion hexaquo de rhodium. On obtient toujours une seule et unique bande cationique de même mobilité.

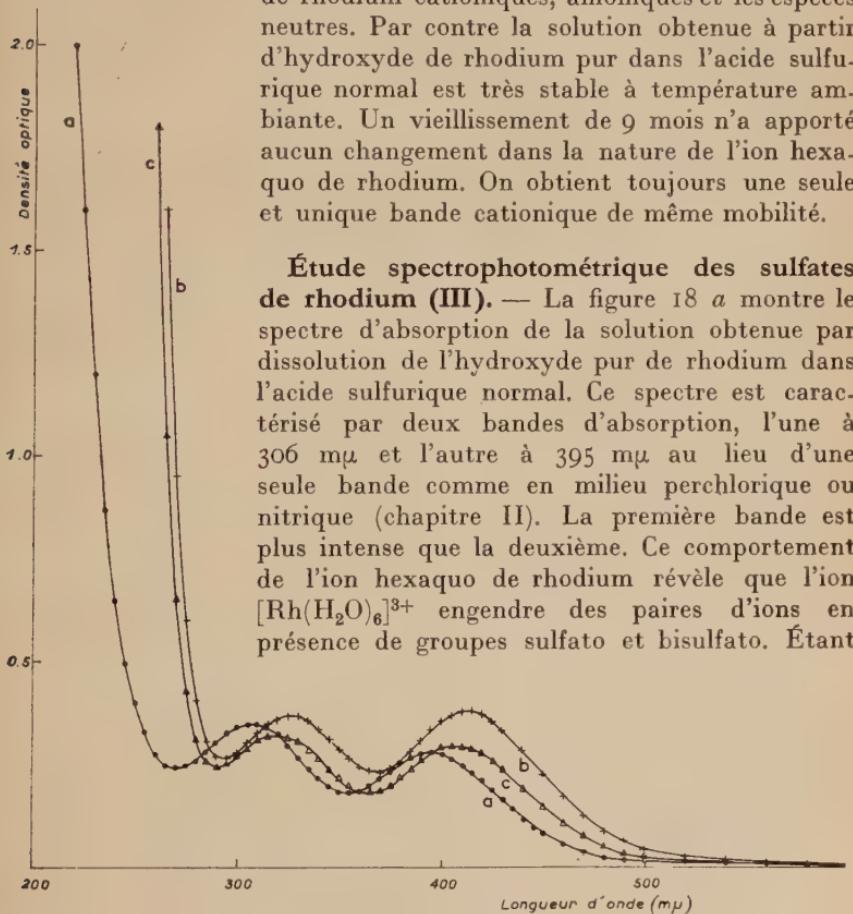


Fig. 18. — Spectres d'absorption de :

- (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans H_2SO_4 1 N (solution non chauffée) ;
- (b) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N (solution chauffée au bain-marie pendant 98 heures) ;
- (c) La solution (b) abandonnée à la température ambiante pendant 6 jours.

donné les trois charges positives de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et la double charge négative de SO_4^{2-} , il y a interaction entre ces deux types d'ions et l'équilibre suivant en résulte :



Il est très probable que cette réaction soit totale car la dissolution d'hydroxyde de rhodium a été réalisée dans un grand excès d'acide sulfurique. La formation des paires d'ions a été déjà observée pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et pour $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en présence d'anions de charge élevée ou de petites dimensions (78).

Cette tendance est plus accentuée pour l'anion SO_4^{2-} par suite de ses deux charges négatives. Nous pensons que la perte de symétrie de $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ dans le champ électrostatique de SO_4^{2-} dans la paire d'ions est responsable de l'apparition de la bande d'absorption à 305 m μ dans le spectre de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (78). L'autre paire d'ions qui pourrait également prendre naissance dans le système $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}, \text{HSO}_4^-]^2+$, aurait une influence identique à celle produite par la paire d'ions formée par SO_4^{2-} .

La solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans l'acide sulfurique 1 N, présente toujours le même spectre d'absorption même après un vieillissement de 9 mois.

Le spectre d'absorption ne change pas lorsque l'on ajoute du sulfate de sodium, de potassium, d'ammonium, de zinc, de magnésium à la solution de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. De même l'augmentation de la concentration en acide sulfurique dans la solution obtenue à partir d'hydroxyde de rhodium ne modifie pas le spectre caractéristique du sulfate jaune. Ce comportement, en opposition avec les résultats de l'électrophorèse, peut s'expliquer en considérant la stabilité de paires d'ions mentionnées ci-dessus. Postmus et King (79) ont trouvé que les paires d'ions formées par l'ion hexaquo de chrome (III) sont moins stables que celles de l'ion hexammine de cobalt (III). Ils considèrent que la périphérie d'un hexaquocomplexe est composée de 12 protons et de 6 régions de haute densité d'électrons formées par les 6 paires d'électrons non partagées. Un anion est donc beaucoup moins fortement attiré par un cation hexaquo, car il subit les forces de répulsions dues à la localisation des charges négatives et ne peut de ce fait se trouver à proximité des atomes d'hydrogène positivement chargés avec la même force d'attraction que celle qui existe dans le cas des coordinats neutres tels que NH_3 où il n'y a pas localisation de charges négatives. La paire d'ions formée par l'hexaquaorhodium et SO_4^{2-} serait donc assez stable pour modifier le spectre d'absorption de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mais se décomposerait et ainsi perdrait son entité au cours d'électrophorèse en milieu acide sulfurique.

(78) C. POSTMUS et E. L. KING, *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1208.

seul ou mélangé avec le sulfate de magnésium ou de zinc, au milieu de laquelle on observe le déplacement cationique usuel de l'ion hexaquio.

La figure 18 montre aussi l'influence du chauffage sur le spectre d'absorption de la solution de sulfate jaune. Les courbes (a) et (b) donnent respectivement le spectre avant et après le chauffage au bain-marie pendant 98 heures. Les bandes situées à $306 \text{ m}\mu$ et à $395 \text{ m}\mu$ se déplacent respectivement vers 328 et $412,5 \text{ m}\mu$. Le chauffage exerce également une influence sur la hauteur relative des deux bandes. Après

chauffage, la bande de grande longueur d'onde ($412,5 \text{ m}\mu$) devient plus intense que celle de haute fréquence ($328 \text{ m}\mu$). Le spectre de la solution chauffée relevé après 6 jours de vieillissement à température ambiante est porté sur la figure 18 c. Il semble que les bandes tendent à regagner leurs positions d'origine sans toutefois les atteindre, par exemple les bandes d'absorption se situent à 320 et à $407 \text{ m}\mu$ mais la différence entre leur hauteur relative est redevenue la même que celle trouvée pour la solution initiale.

Spectre d'absorption du sulfate vert de rhodium (III). — La figure 19 montre le spectre d'absorption du sulfate vert de rhodium. La courbe ne contient aucune bande d'absorption.

Abandonnée pendant

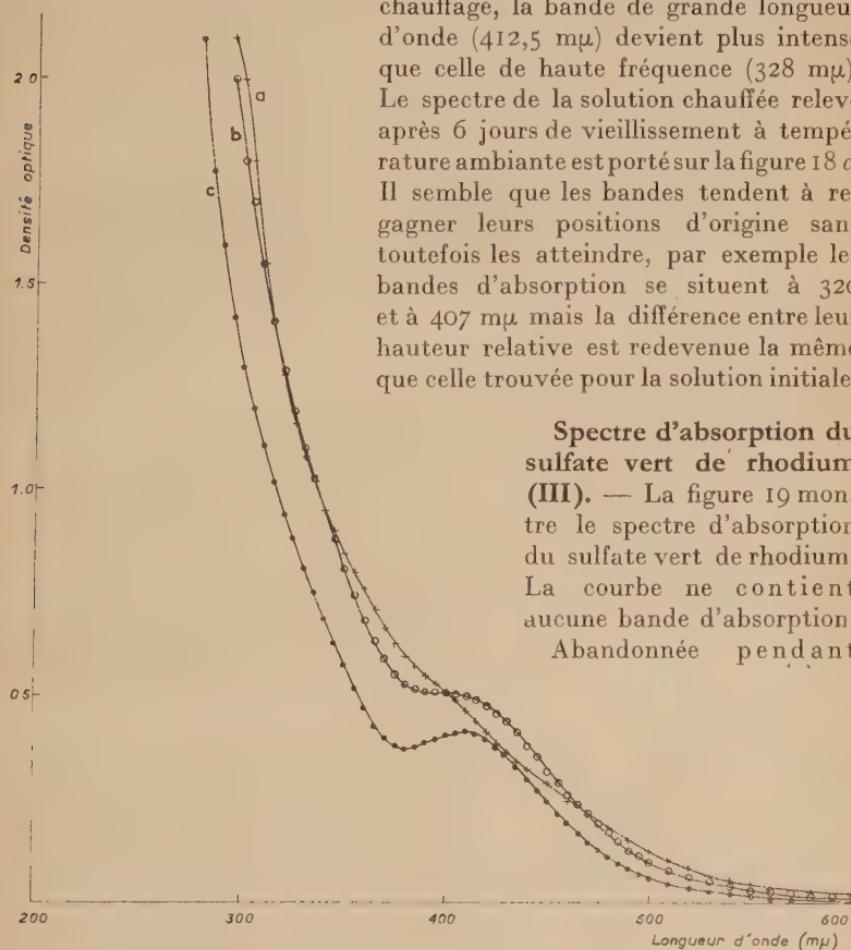


Fig. 19. — Spectres d'absorption de :

- (a) La solution fraîche du sulfate vert de rhodium dans H_2SO_4 1 N ;
- (b) La solution de sulfate vert de rhodium dans H_2SO_4 1 N, vieillie à température ambiante pendant 2 jours ;
- (c) La solution de sulfate vert de rhodium dans H_2SO_4 1 N, vieillie à température ambiante pendant 6 jours.

48 heures, le spectre présente un épaulement qui se transforme lentement en une bande d'absorption, déjà bien caractérisée au sixième jour, avec un maximum à $415 \text{ m}\mu$ et un minimum à $380 \text{ m}\mu$. Le spectre de la solution, relevé quatre jours plus tard, ne montre aucun changement appréciable. Ces résultats mettent en évidence l'hydratation lente du sulfate vert de rhodium complexé en formes cationiques et l'établissement d'un équilibre.

CHAPITRE IV

Oxalates de rhodium (III).

L'activité optique et la stabilité des oxalates de rhodium ont attiré l'attention de nombreux chercheurs ; ce sont les composés les plus étudiés du métal. Leidié (⁸⁰) fut le premier à préparer les oxalates $M_3[Rh(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$, où M peut-être Na, K, ou NH_4 . Leur isomérie optique a été mise en évidence par Werner (⁸¹). En 1929, Delépine (⁸²) s'est servi de l'action de l'oxalate de potassium sur les sels $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ ou $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ pour préparer le rhodium-dichlorodioxalate et le rhodium-trioxalate de potassium. Une étude spectrophotométrique (⁸³) de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ a donné deux bandes d'absorption, l'une faible à $400 \text{ m}\mu$ et l'autre à $285,7 \text{ m}\mu$. En chauffant pendant 4 heures le mélange des solutions de $[RhCl_6]^{3-} 0,1 \text{ M}$ et de $K_2C_2O_4 0,6 \text{ M}$, Jørgensen (⁸⁴) a observé en plus de ces deux bandes l'existence d'une troisième située entre elles à $\sim 325 \text{ m}\mu$.

Nous avons vu que l'étude systématique des spectres des composés du rhodium, dont la pureté a été examinée par électrophorèse et par chromatographie, nous a apporté de nombreux renseignements nouveaux. L'électrophorèse notamment s'est révélée une technique très efficace d'isolement de différentes espèces de complexes inertes en solution et de contrôle de leur pureté. Il ne semble pas que ces techniques aient été déjà appliquées à l'étude de la chimie des oxalates de rhodium et aux méthodes de leur préparation, ce que nous allons traiter dans le présent chapitre.

Réaction de l'hydrolyse de rhodium (III) avec l'acide oxalique.

— D'après Leidié (⁸⁰) une dissolution de l'hydroxyde dans l'acide oxalique concentré et chaud, conduit à la formation d'oxalate de rhodium.

(⁸⁰) E. LEIDIÉ, *Ann. Phys. Chim.*, 1889, **47**, 305.

(⁸¹) A. WERNER, *Ber.*, 1914, **47**, 1954.

(⁸²) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 656 ; *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1929, **27**, 485.

(⁸³) J. LIFSHITZ et E. ROSENBOHM, *Z. phys. Chem.*, 1921, **97**, 1.

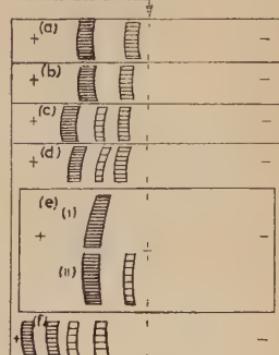
Nous avons pu montrer que la dissolution de l'hydroxyde de rhodium, fraîchement préparé et électrophorétiquement pur, dans l'acide oxalique concentré, conduit à plusieurs dérivés oxalato. La majeure partie de l'hydroxyde se dissout dans l'acide, même à froid, la dissolution étant totale après un léger chauffage (5 minutes au bain-marie). Il en résulte une solution jaune-rouge qui paraît jaune franc dans un tube capillaire. La figure 20 représente les électrophorégrammes de cette solution. Comme l'électrophorégramme obtenu après 15 minutes de chauffage (fig. 20 a) le montre, la solution contient essentiellement l'anion rhodium-trioxalate $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. La bande anionique de rhodium moins rapide pourrait être due au rhodium-diaquo-dioxalate. L'existence de deux sortes d'anions a été également révélée par élution de la solution à travers une colonne de Dowex-2.

Fig. 20. — Électrophorégrammes

(250 V-45 minutes ; électrolyte : $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1 N) :

- (a) Le mélange de Rh(OH)_3 et de la solution d'acide oxalique concentrée, chauffé pendant 15 minutes ;
- (b) Le mélange (a) chauffé pendant 10 heures ;
- (c) Le mélange (a) chauffé pendant 12 heures ;
- (d) Le mélange (a) chauffé pendant 30 heures ;
- (e) La solution aqueuse de rhodium-trioxalate de potassium (I) et la solution (b) électrophorésées sur la même bande de papier (II) ;
- (f) La solution (b) dans l'électrolyte acide oxalique 1 N, pendant 1 heure.

Ligne de départ



Aucun effet appréciable n'a pu être observé pendant les 10 premières heures de chauffage. Un autre anion du rhodium est apparu dans les 2 heures consécutives. Sa mobilité est intermédiaire entre celles des deux anions déjà présents. La solution reste un mélange des trois sortes d'anions du rhodium même après 30 heures d'ébullition ainsi que le montre l'électrophorégramme (fig. 20 d). Les trois bandes électrophorétiques sont remplacées par quatre quand on réalise l'électrophorèse dans l'acide oxalique normal au lieu d'utiliser la solution normale d'oxalate de potassium comme électrolyte (fig. 20 f). Ces résultats nous amènent à conclure que l'hydratation des oxalates du rhodium devient plus prononcée en milieu oxalique acide.

Action du chlorure de rhodium sur l'oxalate de potassium. — Le rhodium-trioxalate de potassium est préparé selon Delépine⁽⁸²⁾ par ébullition pendant 2 heures d'une solution d'oxalate de potassium et de $\text{K}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ou $\text{K}_3[\text{RhCl}_6].\text{H}_2\text{O}$ dans le rapport moléculaire de 3 : 1. Jørgensen⁽³⁶⁾ pense avoir obtenu la solution du $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

en faisant bouillir pendant 4 heures à 100° un mélange de $[RhCl_6]^{3-}$ 0,1 M et de $K_2C_2O_4$ 0,6 M. Nous avons pour notre part essayé de préparer un échantillon de rhodium-trioxalate de potassium pur en partant du chlorure de rhodium et de l'oxalate de potassium. Nous avons étudié la cinétique de la réaction par électrophorèse sur papier et observé le spectre d'absorption de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ pur.

Nous avons mélangé une solution aqueuse de chlorure de rhodium avec 5 fois son poids d'oxalate de potassium. On obtient alors une solution rouge et un peu trouble qui devient rouge foncé après un chauffage léger (10 minutes environ au bain-marie). Cette solution, par électrophorèse dans un électrolyte $K_2C_2O_4$ 1 N, se révèle partagée en trois bandes anioniques dont la plus rapide est rouge foncé, la plus lente brune, et celle de mobilité intermédiaire, rosâtre. La forme rouge foncé constitue la majeure partie du mélange, et les deux autres se trouvent en quantités inférieures. Une expérience préliminaire avec le mélange, $RhCl_3 \cdot K_2C_2O_4$, chauffé au bain-marie a montré que la réaction était lente à cette température. Nous avons donc été obligés d'étudier la réaction à une température plus élevée et nous avons porté la solution du mélange à l'ébullition sous reflux. Nous avons opéré comme précédemment en prélevant systématiquement des parties aliquotes de la solution à différents temps d'ébullition.

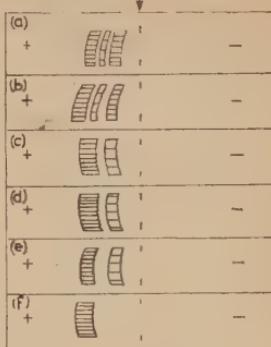
Chauffée, la solution rouge du mélange de $RhCl_3$ et de $K_2C_2O_4$ se présente comme avant en une turbidité légère qui se redissout ensuite au bout de 2 à 3 minutes en donnant une solution jaune-rouge. L'électrophorégramme d'une partie aliquote de cette solution prélevée après 15 minutes d'ébullition est porté sur la figure 21 a. Une bande anionique, rapide et jaune-rouge, y est toujours visible ; tandis que deux autres anions de rhodium plus lents et en quantité plus faible apparaissent seulement après développement de l'électrophorégramme. Nous pensons que ces anions peuvent être respectivement $[RhCl_6]^{3-}$, $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ et $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$. L'étape après 1 heure et 15 minutes d'ébullition est indiquée dans la figure 21 b, elle ne se traduit que par de très faibles changements. Un chauffage supplémentaire d'une heure donne un électrophorégramme bien différent de ceux qui précédent (fig. 21 c). Les trois bandes anioniques sont remplacées par deux autres ayant un caractère encore anionique mais de mobilités différentes. L'anion rapide a une mobilité électrophorétique de 5,0 cm/heure (au lieu de 2,8 cm/heure pour la bande la plus rapide dans la solution de départ). Cet anion rapide est en quantité supérieure, tandis qu'une autre bande anionique plus lente apparaît après développement de l'électrophorégramme.

Nous pensons qu'après 2 heures de reflux l'ion oxalate réagissant progressivement avec les chlorocomplexes de rhodium mentionnés ci-dessus donne naissance à $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ et à $[Rh(C_2O_4)_2(H_2O)]^-$. L'anion lent disparaît quand on poursuit le chauffage, et après 6 heures de chauffage il se produit (fig. 21 f) une conversion complète des anions

Fig. 21. — Électrophorégrammes (250 V-45 minutes ; électrolyte : $K_2C_2O_4$ 1 N) du mélange de la solution de $RhCl_3$ et de $K_2C_2O_4$:

- (a) Chauffé pendant 15 minutes ;
- (b) Chauffé pendant 1 h 15 ;
- (c) Pendant 2 h 15 ;
- (d) Pendant 4 heures ;
- (e) Pendant 5 heures ;
- (f) Pendant 6 heures

Ligne de départ



chloro- ou chloroaquo-coordinés de rhodium en $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$. On obtient alors qu'une seule espèce anionique de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$. Nous avons continué l'ébullition sous reflux de la solution pendant 24 heures et nous avons toujours observé un électrophorégramme identique à celui donné par la solution après 6 heures d'ébullition. On cesse ensuite l'ébullition et on laisse cristalliser la solution. Purifié par des cristallisations répétées, le rhodium-trioxalate de potassium donne des cristaux orange foncé, bien définis. Ce sont des prismes tricliniques, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils ne sont pas hygroscopiques et ne perdent leurs molécules d'eau de cristallisation qu'après une longue période d'abandon ou encore vers 100°, avec destruction de la forme cristalline. Leur solution aqueuse ou leur solution dans l'oxalate de potassium, fraîche ou vieillie pendant 2 mois 1/2 donne l'espèce de rhodium ayant la même mobilité que celle de la solution mère d'où les cristaux ont été retirés. L'électrophorèse poursuivie pendant 2 heures avec une solution normale d'oxalate de potassium comme électrolyte donne une bande de l'ion rhodium-trioxalate déplacée de 9,5 cm sur le papier mais ne révèle aucun signe du changement de son caractère. Par contre en milieu acide oxalique normal ou avec un mélange de cet acide et d'oxalate de potassium, même la solution de cristaux purs donne trois et parfois quatre bandes électrophorétiques et anioniques. Comme nous l'avons déjà dit nous pensons que ce comportement dans les électrolytes acides est probablement dû à l'hydratation de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Spectre d'absorption de l'ion rhodium-trioxalate $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$.

— La courbe (a) dans la figure 22 représente une courbe d'absorption de la solution obtenue en faisant bouillir pendant 4 heures le mélange de $RhCl_3$ et $K_2C_2O_4$. Ce spectre est identique à celui observé par Jørgensen (36). Toutefois nous ne devons pas oublier les résultats de l'électrophorèse et de la chromatographie qui ont prouvé que la solution à cette étape de chauffage est un mélange de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ et

de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Séparés par électrophorèse les solutions de ces deux complexes donnent respectivement les courbes d'absorption (b) et (c). Ces deux spectres fournissent de nouvelles preuves permettant de conclure que le spectre (a) est celui du mélange de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, car une courbe identique peut-être envisagée quand on combine les courbes (b) et (c). Le maximum à $400 \text{ m}\mu$ et le minimum à $370 \text{ m}\mu$ sont donc caractéristiques de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et l'épaulement de 315 à $345 \text{ m}\mu$, le minimum à $380 \text{ m}\mu$ et le maximum à $410 \text{ m}\mu$ correspondent à $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

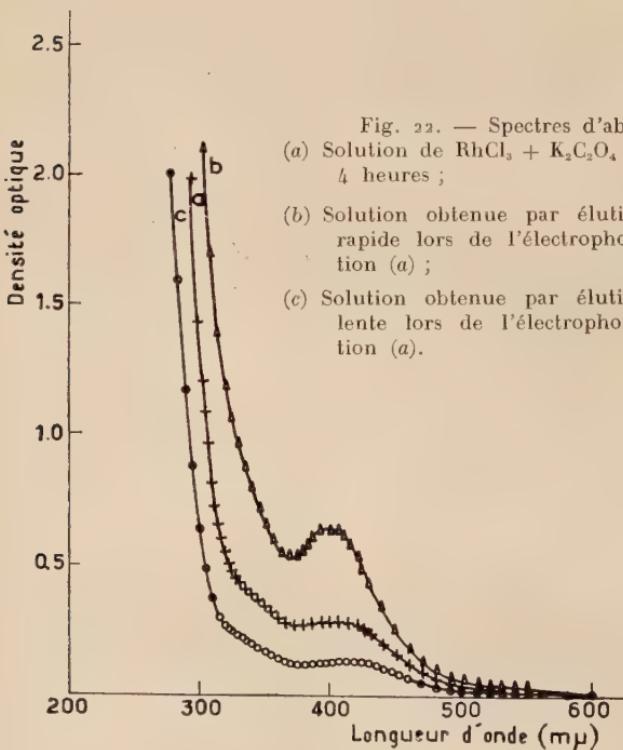


Fig. 22. — Spectres d'absorption :
(a) Solution de $\text{RhCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ chauffée pendant 4 heures ;
(b) Solution obtenue par élution de la bande rapide lors de l'électrophorèse de la solution (a) ;
(c) Solution obtenue par élution de la bande lente lors de l'électrophorèse de la solution (a).

La figure 23 montre les spectres d'absorption des solutions aqueuses de cristaux de rhodium-trioxalate de potassium à différentes concentrations. L'absorption étant forte, l'étude dans les régions de fréquences élevées s'avère difficile. Nous avons donc été obligé, dans les cas des solutions concentrées, de nous servir de cellules de 5 mm d'épaisseur. Nous avons également relevé les spectres d'absorption de rhodium-trioxalate de potassium dissous dans les solutions 0,5 N, 1 N, et 2 N

d'oxalate de potassium. Nous présentons sur la figure 25 des spectres typiques en milieu $K_2C_2O_4$ 1 N. Ces courbes caractérisent également le spectre de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ avec un maximum élevé vers $270\text{ m}\mu$, un autre moins prononcé à $400\text{ m}\mu$ et un minimum à $375\text{ m}\mu$. Une étude comparative des spectres dans les figures 23 et 25 montre que le spectre de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ change notamment quand on dilue la solution avec de l'eau distillée. Pour des concentrations inférieures à 112,5 p. p. m. en rhodium, le spectre enregistre, outre le maximum à $400\text{ m}\mu$, deux épaulements, l'un entre 320 et $340\text{ m}\mu$ et l'autre,

plus marqué, entre 240 et $270\text{ m}\mu$. Le maximum à $220\text{ m}\mu$ se déplace vers les courtes longueurs d'onde, tandis que les deux épaulements deviennent plus larges et plus marqués pour des concentrations décroissantes. Ces résultats ainsi que la validité de la loi de Beer (fig. 24) pour une gamme de longueurs d'onde limitée même pour le maximum à

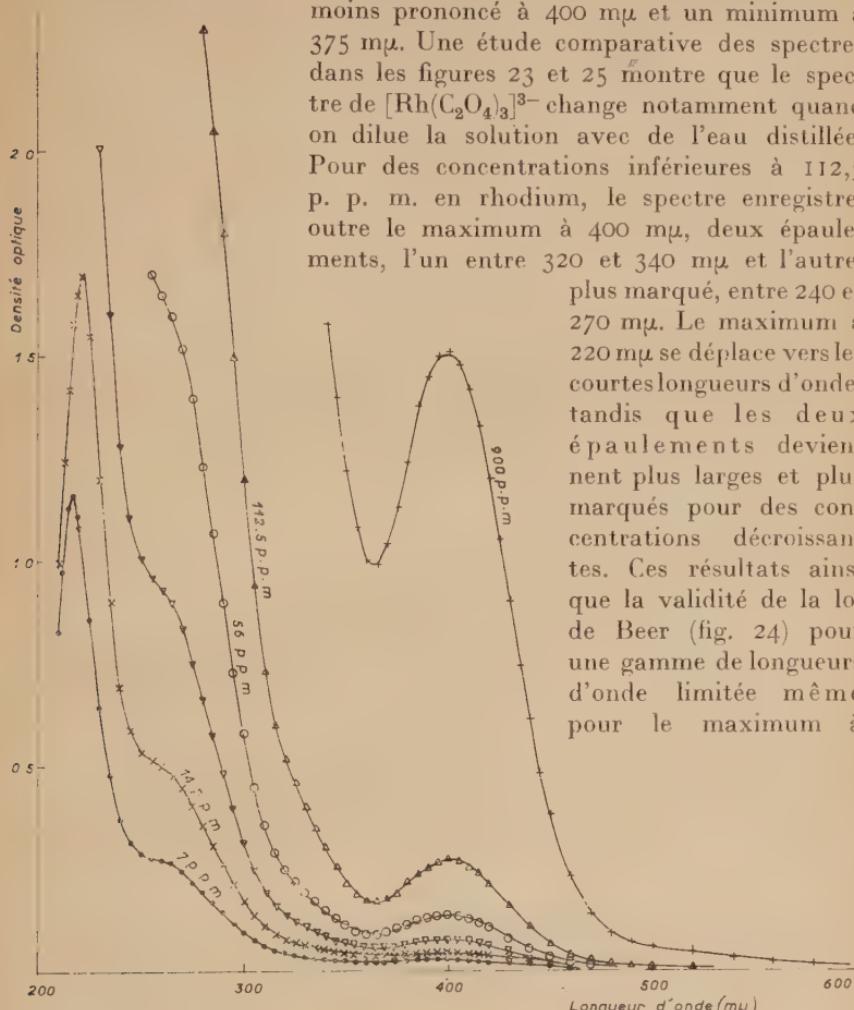


Fig. 23. — Spectres d'absorption des solutions aqueuses de rhodium-trioxalate de potassium.

400 m μ suggèrent que pendant la dilution aqueuse de la solution du rhodium-trioxalate de potassium, l'ion $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ change sa constitution probablement par hydratation et confirment ainsi les conclusions que nous avons tirées de la figure 22.

En milieu oxalate de potassium N/2, 1 N ou 2 N, la déformation

du spectre de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est lente et ne se produit qu'aux fortes dilutions. La validité de la loi de Beer (fig. 26) dans une gamme de concentrations étendue (de 1,25 à 970 p. p. m. en Rh) pour le maximum à 400 m μ montre la stabilité de l'ion complexe $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans ces milieux. On n'observe des déviations de la loi de Beer qu'aux concentrations supérieures à 970 p. p. m. L'épalement entre 320 et 340 m μ , que nous venons d'attribuer à l'oxalatoquo-complexe de rhodium, fait son apparition dans ces solutions aussi à forte dilution.

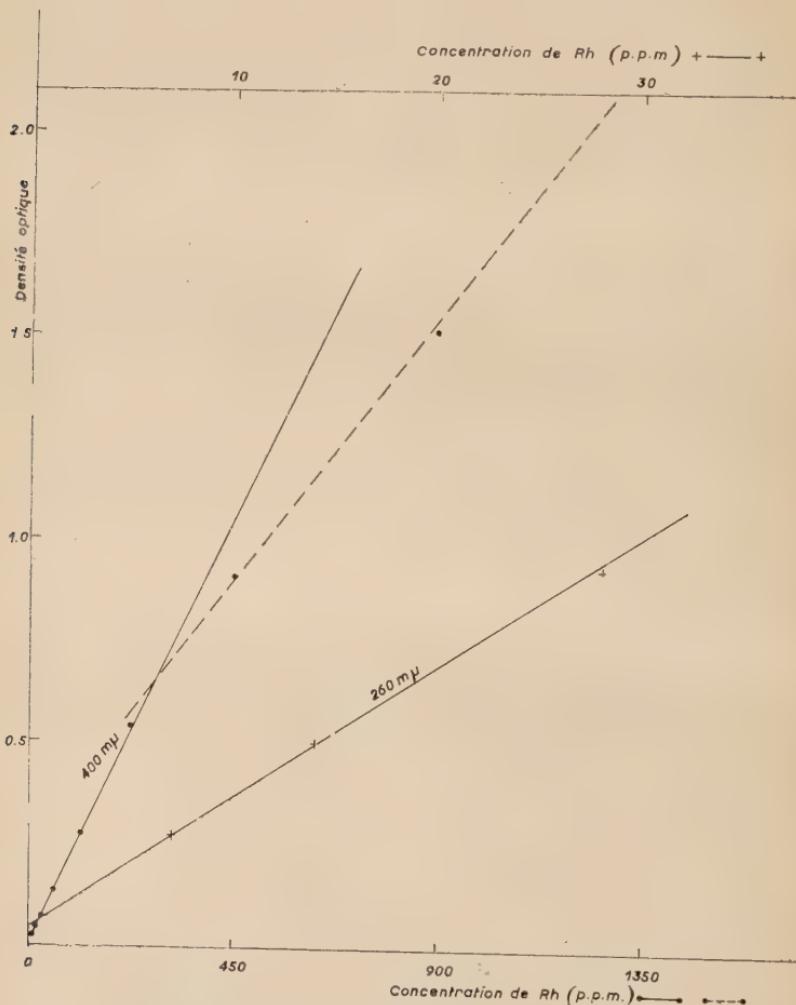
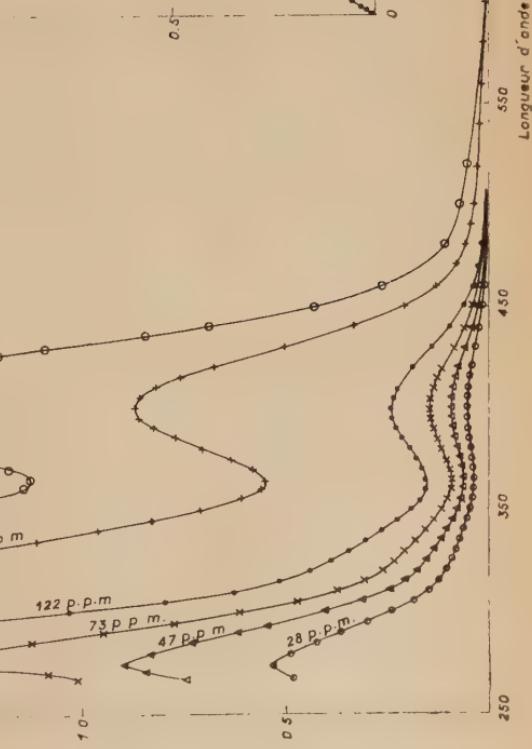
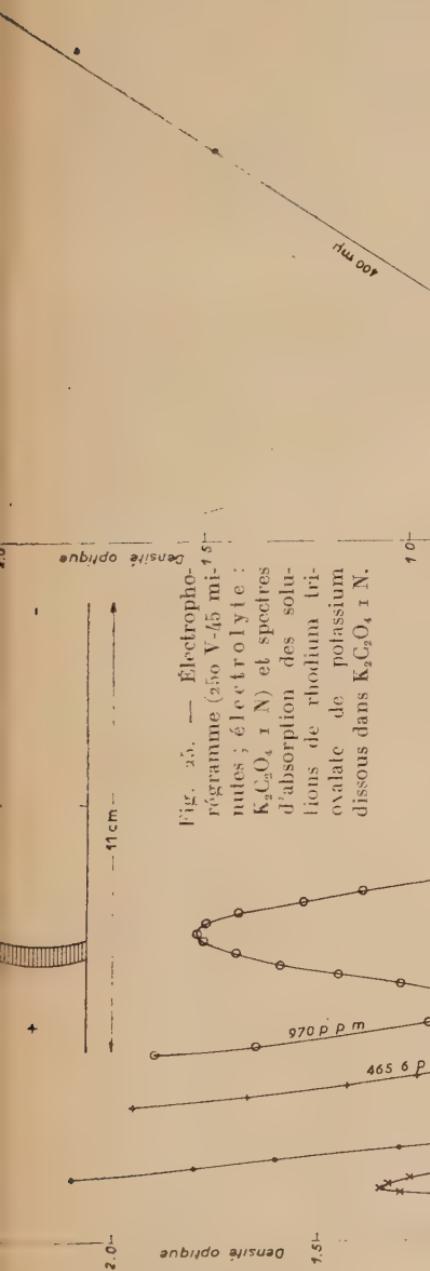


Fig. 24. — Vérification de la loi de Beer pour des solutions aqueuses de rhodium-trioxalate de potassium.



CHAPITRE V

Interaction entre le chlorosel de rhodium (III) et le chlorure stanneux.

Dès 1913, Ivanov (84) observait l'apparition d'une coloration rouge framboise par chauffage d'une solution chlorhydrique d'un sel de rhodium (III) avec une solution à 40 p. 100 de SnCl_2 dans HCl à 30 p. 100. Cette réaction a été utilisée par la suite dans l'analyse qualitative (85) (86) et quantitative (87) du rhodium en solution. Ayres et ses coll. (88) se sont servis de cette coloration rouge framboise pour développer une méthode spectrophotométrique de dosage du métal. En présence d'un iodure la couleur devient plus prononcée que celle obtenue dans un milieu simplement chlorhydrique. Markham (89) a utilisé cette propriété pour le dosage de faibles quantités de rhodium en solution. Beerman et Ironside (90) ont montré plus récemment que la couleur jaune formée par la réaction entre un sel de rhodium (III) et le bromure d'étain (II) permet une analyse spectrophotométrique relativement plus simple et plus sensible que les autres méthodes publiées sur le dosage du métal. Pantani et Piccardi (91) ont ensuite employé le bromure stanneux en solution bromhydrique pour établir des méthodes de dosage spectrophotométrique des métaux nobles. Le chlorure d'étain (II) a aussi été employé par Ayres et ses coll. (92) (93) pour le dosage spectrophotométrique du platine et du palladium. Bien que la réaction au chlorure d'étain (II) ait très souvent été utilisée pour la détection et le dosage de ces métaux, on n'a pu en définitive donner de réponse satisfaisante sur la nature et la composition du ou des complexes colorés formés entre les halogénures stanneux et les métaux nobles. Dans le cas du platine, Ayres (2) et Ayres et Meyer (93) ont attribué la coloration à la formation d'un ion tétrapositif $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$ dans lequel le platine se trouverait à l'état d'oxydation zéro. Ivanov (84) pensait que la couleur rouge framboise est due à la formation de chlorure de rhodium par dissolution dans HCl du rhodium colloïdal formé pendant la réaction. Cette

(84) V. N. IVANOV, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, 1913, **50**, 460.

(85) H. WÖLBLING, *Ber.*, 1934, **67**, 773.

(86) S. O. THOMPSON, F. E. BEAMISH et M. SCOT, *Ind. Eng. Chem., Anal.*, édit., 1937, **9**, 420.

(87) P. BOUVET, *Ann. Pharm. Franç.*, 1947, **5**, 293.

(88) G. H. AYRES, B. L. TUFFY et J. S. FORRESTER, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1742.

(89) J. J. MARKHAM, *Thèse Ph. D.*, Université de Minnesota, 1957.

(90) S. S. BEERMAN et R. IRONSIDE, *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 1151.

(91) F. PANTANI et G. PICCARDI, *Anal. Chim. Acta*, 1960, **22**, 231.

(92) G. H. AYRES, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1622.

(93) A. S. MEYER et G. H. AYRES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2671.

opinion fut très discutée par la suite⁽⁸⁷⁾. Bouvet⁽⁸⁷⁾ pour sa part supposait la formation d'un anion complexe de rhodium formé en cours de la réaction. Nous avons repris ce problème en utilisant différentes techniques : l'électrophorèse, la chromatographie et la spectrophotométrie afin de déterminer la nature du complexe coloré formé lors de la réaction du rhodium (III) avec le chlorure stanneux.

Préparation de la coloration rouge framboise par la réaction du chlorure d'étain (II) sur le chlorure de rhodium en milieu chlorhydrique. — Nous avons utilisé la méthode décrite par Ayres et ses coll.⁽⁸⁸⁾. Une partie aliquote de la solution de chlorure de rhodium est chauffée à l'ébullition avec un excès de solution de chlorure stanneux. Au bout de 10 minutes d'ébullition le développement de la couleur rouge framboise est total, un chauffage plus prolongé de la solution ne modifie pas la densité de la coloration. La vitesse de la réaction dépend essentiellement de deux facteurs : température et nature du sel de rhodium utilisé. Dans le cas du chlorure de rhodium rouge, la réaction est totale après un temps variable selon le mode de chauffage, 10 minutes à l'ébullition, 30 minutes au bain-marie (40 minutes au bain-marie, selon Maynes et McBryde⁽⁹⁴⁾). Avec le sulfate ou l'oxalate de rhodium, le temps d'ébullition nécessaire pour le développement complet de la couleur est porté à 25 minutes.

Étude électrophorétique. — Milieu exclusivement chlorhydrique. — La bande rouge framboise déposée sur le papier se déplace d'abord anioniquement ; mais ce déplacement en milieu HCl étendu est accompagné d'une dégradation de la couleur qui vire progressivement vers le jaune. Le déplacement anionique cesse lorsque le virage est total ; la bande qui, primitivement, présentait un caractère nettement anionique se comporte alors comme une bande neutre et le développement de l'étain sur l'électrophorégramme montre alors que celui-ci s'est séparé du rhodium. On peut donc en conclure que la coloration rouge framboise est due à la formation d'un complexe anionique de rhodium faiblement lié à Sn (II). Pendant l'électrophorèse la liaison Rh-Sn (II) est détruite donnant ainsi la bande jaune de rhodium qui peut correspondre à un état d'oxydation réduit. Si l'on dépose du SnCl_2 en aval de la bande rouge framboise (c'est-à-dire du côté de l'anode par rapport à cette bande), l'électrophorèse provoque, en plus du déplacement de la bande rouge framboise accompagné simultanément du changement de couleur mentionné plus haut, un déplacement de Sn (II) vers la cathode. Quand ce dernier rencontre la bande jaune inerte il la transforme réversiblement en une bande rouge framboise qui se comporte à nouveau en anion pendant toute la période où le rhodium est en pré-

⁽⁹⁴⁾ A. D. MAYNES et W. A. E. MCBRYDE, *Analyst*, 1954, 79, 230.

sence de l'étain. Si on recommence l'expérience en déposant cette fois deux bandes séparées de la solution rouge framboise, chacune de ces bandes se comporte au départ comme une bande unique, anionique avec séparation ultérieure en deux bandes de rhodium et d'étain distinctes comme décrit ci-dessus. Il en résulte que la bande incolore de Sn (II), provenant de la bande rouge framboise placée du côté de l'anode atteint l'autre bande jaune de rhodium elle-même due à une séparation identique, cette dernière bande donnant à son tour une bande rouge framboise. Si l'on poursuit l'expérience, la migration de Sn (II) se traduit par un nouveau virage de la bande au jaune. Cette expérience de formation de la bande rouge framboise et sa transformation en bande jaune, sous l'action d'un champ électrique, par séparation de Sn (II) du rhodium, peut être répétée autant de fois que l'on veut.

Milieu de chlorure stanneux en solution dans l'acide chlorhydrique (6 N).
 — La bande rouge framboise se déplace toujours anioniquement (fig. 27) pour des concentrations en SnCl_2 supérieures à 1 M et ne change pas de coloration. Notons toutefois que dans les solutions diluées de SnCl_2 ($< 1 \text{ M}$), par suite de l'insuffisance de Sn (II) seule une partie du rhodium se déplace comme une bande anionique rouge framboise, tandis que l'autre partie, sous forme d'une bande jaune avec une traînée, reste située à 7 mm du point d'application du côté de l'anode. Ce petit déplacement est dû au mouvement anionique opéré par la bande rouge framboise avant sa transformation en bande jaune.

La figure 27 montre également le mouvement relatif des complexes colorés formés par le platine, le palladium et le rhodium en présence du

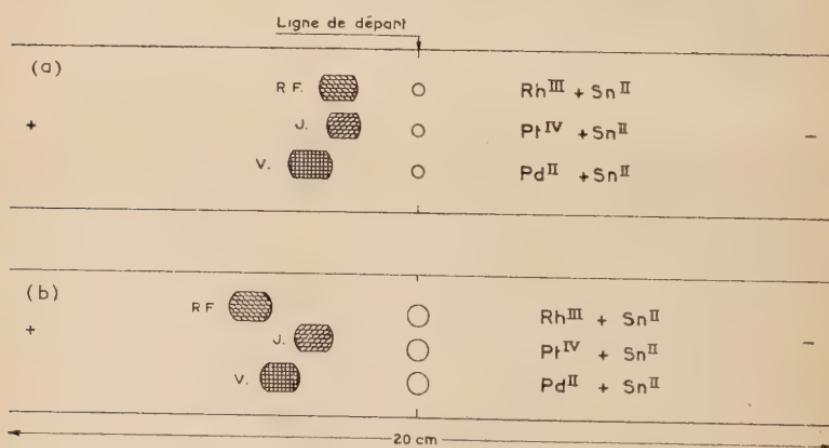


Fig. 27. — Électrophorégrammes (électrolyte : $\text{SnCl}_{2.2} \text{H}_2\text{O}$ 1 M — HCl 6 M) des complexes colorés formés par Rh^{III} , Pd^{II} et Pt^{IV} avec $\text{SnCl}_{2.2} \text{H}_2\text{O}$ en milieu HCl 6 M :

- Sur papier (250 V-1 heure).
 - Sur papier-filtre en fibre de verre (250 V-1 h 30).
- (R F : rouge framboise ; J : jaune ; V : vert).

chlorure d'étain (II). Les trois complexes se comportent d'une manière identique en se déplaçant anioniquement dans l'électrolyte HCl 6 N — $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1 M. Sur papier le complexe rouge framboise a une mobilité intermédiaire entre celles des complexes colorés formés par le platine et le palladium ; le complexe vert du palladium est le plus rapide tandis que le complexe jaune-rouge du platine est relativement lent (fig. 27 a). Dans l'électrophorèse effectuée sur une bande de papier en fibre de verre, le complexe du rhodium est plus rapide (fig. 27 b) que celui du palladium et celui du platine reste toujours le plus lent. L'électrophorèse de ces complexes après vieillissement d'une semaine à température ambiante n'a révélé aucun changement de nature ni de mobilité électrophorétique.

Nous avons également examiné le comportement de la solution du chlorure d'étain (II) dans l'électrolyte HCl à diverses concentrations que nous avons fait varier de 0,25 à 12 N. Pour des concentrations supérieures à 1 N, Sn (II) se déplace comme un anion. Dans HCl 0,5 N, nous avons observé que l'étain existe sous deux formes faiblement anionique et cationique, tandis que dans un électrolyte 0,25 N, l'étain se comporte seulement comme un cation en formant une longue traînée.

Étude chromatographique. — Pour examiner la différence entre le composé rouge framboise, décrit ci-dessus, le rhodium trivalent sous forme de chlorure rouge et le composé violet obtenu en oxydant le rhodium (III) par l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin, nous avons effectué une étude chromatographique en milieu butanol normal seul et en milieu butanol normal acidulé par HCl 3 N. Au sein du butanol, le complexe rouge framboise se déplace rapidement en suivant de près le front du solvant ; son R_f est égal à 0,93. Par contre la forme jaune demeure au point d'application. Dans le mélange butanol-HCl 3 N (1 : 1 et 1 : 2) on observe que chacune des deux variétés des complexes du rhodium suit de près le front du solvant, la tache jaune précédant la bande rouge (fig. 28 b, c). La figure 28 d représente 3 chromatogrammes, celui du chlorure rouge de rhodium (III) dans HCl 1 N celui du chlorure de rhodium (III) chauffé avec SnCl_2 , et enfin celui de la solution bleue obtenue par oxydation du rhodium (III) par l'hypochlorite de sodium. Le rhodium oxydé s'étale partiellement en une longue traînée dont l'origine coïncide avec le point d'application, le rhodium (III) se déplace jusqu'à une valeur de $R_f = 0,29$ tandis que les deux formes rouge framboise et jaune provenant de la solution (b) se comportent comme précédemment et suivent de près le front du solvant. En milieu acidulé du solvant se produit une oxydation atmosphérique partielle du complexe rouge framboise qui donne une légère tache de rhodium à $R_f 0,29$. Cette expérience montre que dans cette réaction du rhodium (III) avec SnCl_2 , les deux complexes rouge framboise et jaune sont bien des complexes du rhodium et que ce dernier y est dans un état d'oxydation différent de l'état trivalent ou quadrivalent.

Nous avons procédé à une étude comparative des complexes colorés formés par le platine, le palladium et le rhodium en présence du chlorure d'étain (II). Les trois complexes colorés ont été chromatographiés sur papier en milieu HCl 6 M — $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1 M. Le complexe rouge framboise du rhodium se déplace, comme nous l'avons vu précédemment, avec le front du solvant, celui du platine a un R_f de 0,44 tandis

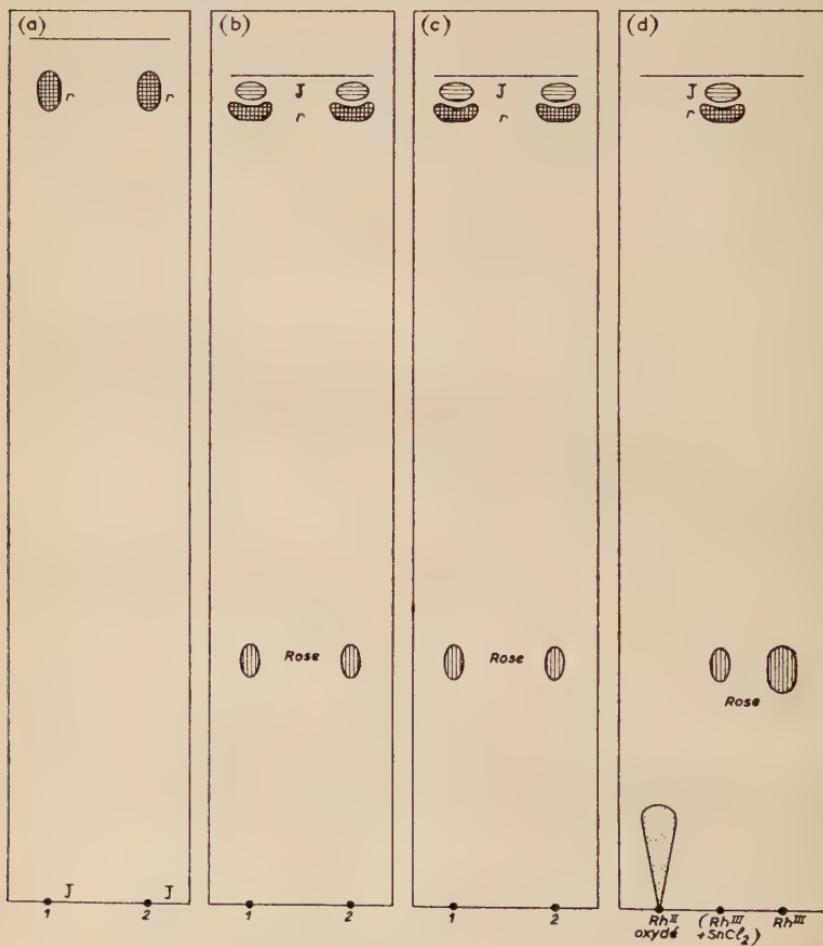


Fig. 28.

- (a) Chromatogramme (solvent : butanol) du complexe rouge framboise (Rh^{III} + SnCl_2).
- (b) Chromatogramme (solvent : butanol — HCl 3 N, 1 : 1) du complexe rouge framboise (Rh^{III} + SnCl_2).
- (c) Chromatogramme (solvent : butanol — HCl 3 N, 1 : 2) du complexe rouge framboise (Rh^{III} + SnCl_2) ; (1, solution fraîche ; 2, solution vieillie pendant une semaine).
- (d) Chromatogramme (solvent : butanol — HCl 3 N, 1 : 2) du complexe violet (Rh^{III} oxydé par hypochloryte de Na) du complexe rouge framboise (Rh^{III} + SnCl_2) et du trichlorure de rhodium.

que le complexe du palladium chauffé ne se déplace guère de son point d'application.

Étude spectrophotométrique. — La figure 29 donne les spectres d'absorption de la solution rouge framboise en milieu HCl 6 M — SnCl_2 1 M de concentrations en rhodium comprises entre 3,95 et 63,5 p. p. m.

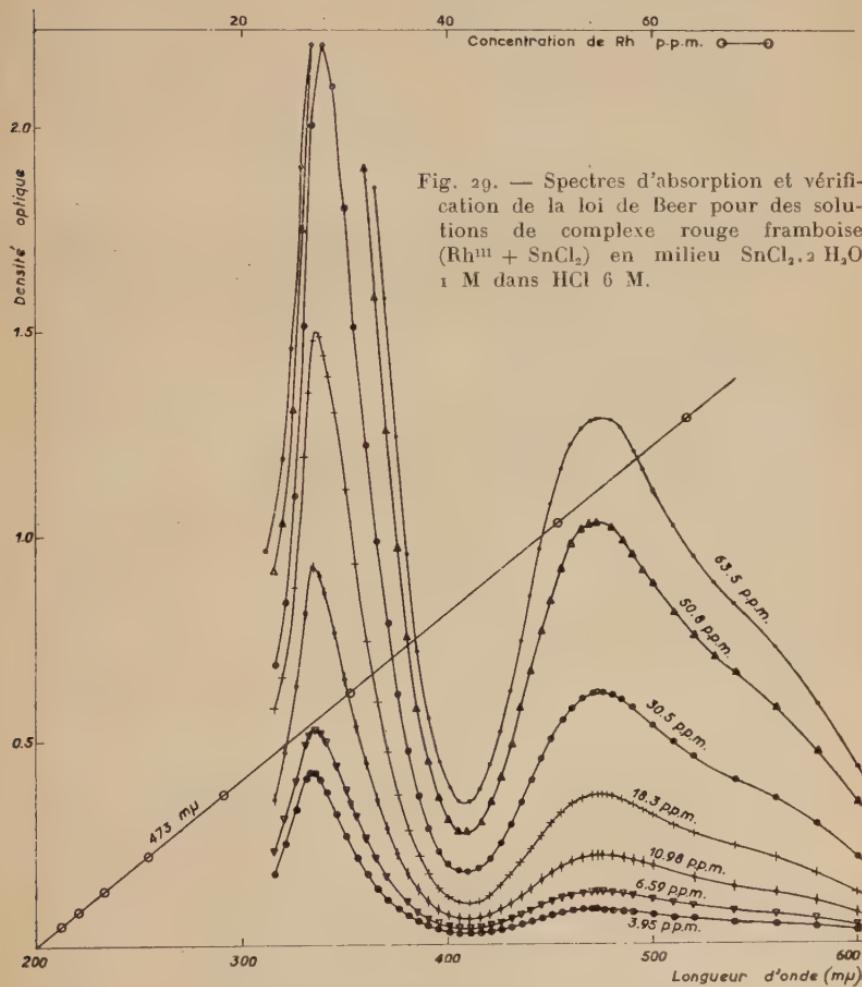


Fig. 29. — Spectres d'absorption et vérification de la loi de Beer pour des solutions de complexe rouge framboise ($\text{Rh}^{III} + \text{SnCl}_2$) en milieu $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1 M dans HCl 6 M.

La forte absorption de la solution rouge framboise ne nous a pas permis d'étudier les spectres des solutions plus concentrées et nous a obligé à utiliser des cuves en quartz de 5 mm d'épaisseur. La forme des courbes obtenues est identique à celle qui est rapportée par les auteurs précédents avec pratiquement le même maximum, à savoir 473 mμ (Stein,

$473 \text{ m}\mu$, Maynes et McBryde $470 \text{ m}\mu$ et Ayres et ses coll., $475 \text{ m}\mu$).^{(95)}} Un autre maximum plus intense se situe entre 332 et $340 \text{ m}\mu$. Cette bande se déplace vers la région de fréquences élevées quand la concentration diminue. Ayres et ses coll. ont noté la sensibilité de cette bande à toute variation de la concentration en chlorure d'étain (II).

La loi de Beer n'est pas applicable à cette absorption. La figure 29 montre la validité de la loi de Beer pour le maximum à $473 \text{ m}\mu$, dans une gamme, de concentration allant de $3,95$ à $63,5 \text{ p. p. m}$. Ayres et ses coll. ont abouti aux mêmes conclusions pour des concentrations allant jusqu'à 24 p. p. m . L'absorption et la position de la bande d'absorption sont indépendantes de la concentration en HCl quand celle-ci varie entre 1 M et 6 M .

Different auteurs ont observé le développement de la couleur jaune par dilution de la solution rouge framboise. La solution jaune est plus absorbante que cette dernière. Son spectre d'absorption représenté en figure 30 a offre un maximum à $455 \text{ m}\mu$. Malheureusement, cette solution est relativement instable et laisse au bout de 48 heures environ un précipité jaune et un liquide incolore qui surnage.

L'addition d'acide chlorhydrique concentré à la solution rouge framboise

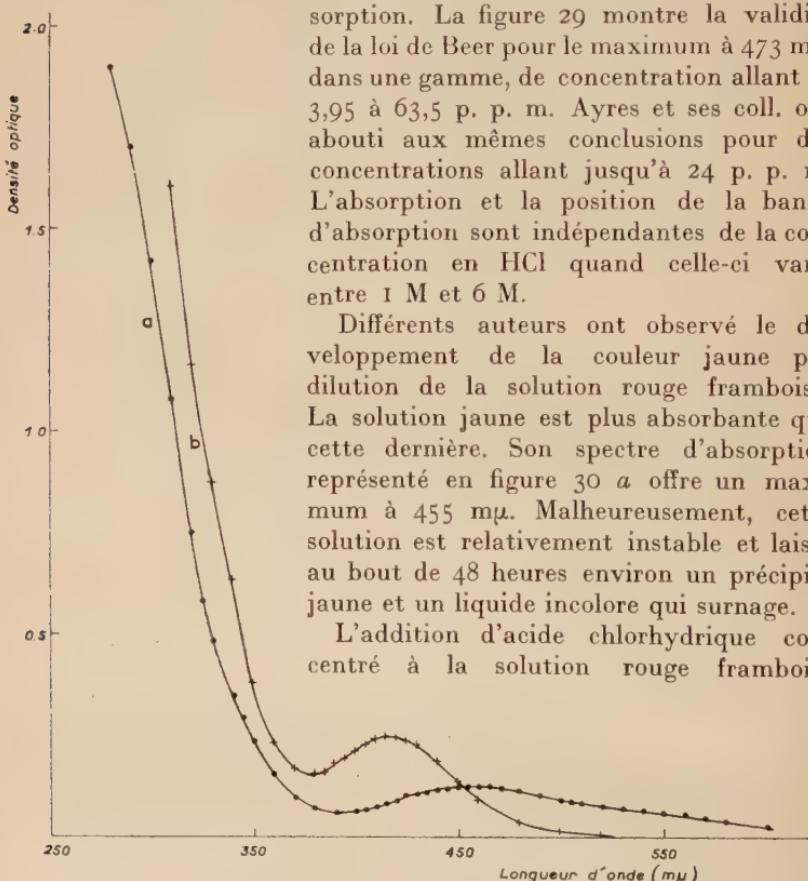


Fig. 30. — Spectres d'absorption des solutions jaunes obtenues à partir du complexe rouge framboise $\text{Rh}^{\text{III}} + \text{SnCl}_2$ par :
(a) La dilution aqueuse ; (b) La dilution avec HCl concentré.

provoque également une coloration jaune. La figure 30 b en montre le spectre d'absorption avec un maximum à $418 \text{ m}\mu$. Ce changement de la couleur rouge framboise en jaune soit par addition d'eau, soit par addition d'acide chlorhydrique concentré, est réversible.

⁽⁹⁵⁾ H. H. STEIN, *Thèse M. S.*, Université de Minnesota, 1953.

E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3^e édition, 1959, ch. XXXVII. Interscience Publishers, Inc., New York.

Discussion.

Nos expériences avec les complexes colorés formés par le chlorure d'étain stanneux réagissant sur les chlorures de palladium, de rhodium ou de platine, indiquent que dans les trois cas le complexe formé est anionique. Les résultats donnés par les réactions de précipitation et par la méthode spectrophotométrique du rapport molaire ont permis à Ayres (⁹²) et à Ayres et Meyer (⁹³) de conclure, que, dans le cas du platine, le complexe coloré est cationique. Ils lui ont attribué la formule $[PtSn_4Cl_4]^{4+}$. Nos résultats d'électrophorèse confirment l'opinion de ces auteurs : le complexe coloré est formé du métal noble (palladium, platine ou rhodium) et d'étain à l'état stanneux. Par contre, et ceci en contradiction avec la formule précédente, le complexe coloré s'est toujours révélé anionique. Pour les concentrations en HCl comprises entre 1 à 6 N correspondant à une très grande stabilité des complexes colorés, la solution de $SnCl_2$ se comporte aussi anioniquement, probablement sous la forme $SnCl_3^-$. Prytz (⁹⁶) a d'ailleurs conclu que l'étain(II) se trouve sous la forme $SnCl_3^-$, dans un domaine voisin de concentration, en milieu chlorhydrique. On attribue aussi la propriété réductrice de l'étain (II) à la présence de cet ion $SnCl_3^-$ dans la solution. Ces résultats ainsi que ceux de la méthode du rapport molaire d'Ayres et ses coll. exigent pour le complexe coloré du platine la formule $[Pt(SnCl_3)_4]^{4-}$, ce qui permet d'expliquer son comportement anionique. Nous ne connaissons pas encore la nature du complexe jaune de rhodium.

CHAPITRE VI

Étude électrophorétique de la méthode de préparation du rhodium (III)-trichloro-tripyridine $[RhCl_3Py_3]$.

Comme l'ammoniaque, la pyridine donne très facilement les combinaisons pyridinées. On décrit actuellement (¹), des dérivés de formules générales :

$M_2[RhPyX_5]$, $M[RhPy_2X_4]$, $[RhPy_2(H_2O)X_3]$, $[RhPy_3X_3]$, $[RhX_2Py_4]X$, où X désigne un groupe acide et M un métal ou une base organique monovalent. Ces complexes ont permis de mettre au point une méthode importante pour la séparation de cet élément (⁹⁷).

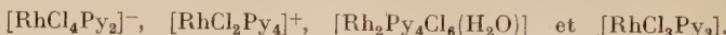
Le rhodium (III)-trichlorotripyridine a été préparé le premier par Delépine (⁹⁸) en faisant agir, au bain-marie, de la pyridine sur

(⁹⁶) M. PRYTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1928, **172**, 147.

(⁹⁷) G. R. CHOPPIN, *The Radiochemistry of Rhodium, Nuclear Science. Series NAS-NS 3008*, National Academy of Sciences, U. S. Atomic Energy Commission, 1960.

(⁹⁸) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 235.

$\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ dans la proportion moléculaire de 6 : 1. On a montré (1) (98) qu'il se forme pendant cette réaction les complexes cis et trans :



C'est par une méthode identique, mais en employant le chlorure de rhodium au lieu de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, que Collman et Holtzclaw (99) ont récemment obtenu le rhodium (III)-trichlorotripyridine dans les deux formes isomériques cis et trans. Ces auteurs ont constaté l'entité de ces deux isomères à l'aide des données de solubilité, de couleur et de différence des spectres infra-rouge.

Pour avoir une idée de la forme des composés prenant naissance par cette méthode de préparation, nous avons examiné par électrophorèse la solution orange obtenue par la méthode décrite par Collman et Holtzclaw (99). Nous avons chauffé au bain-marie le mélange suivant : RhCl_3 0,05 g, pyridine 1,14 g et eau 6 ml. De même que ces auteurs nous avons observé la formation d'une masse orange. La figure 31

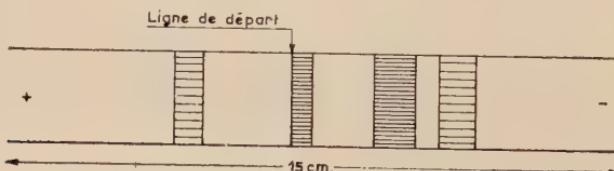


Fig. 31. — Electrophorégramme (250 V-45 minutes ; électrolyte : HClO_4 1 N) de la solution résultant dans la préparation de rhodium-trichloro-tripyridine.

représente l'électrophorégramme, dans KCl N/10, de cette solution. Elle montre l'existence de quatre espèces de rhodium dans la solution, deux cationiques, une neutre et une anionique. L'intensité des bandes de l'électrophorégramme montre que la bande neutre — qui pourrait correspondre à $[\text{RhPy}_3\text{Cl}_3]$ ou (et) à $[\text{Rh}_2\text{Py}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]$ — et la bande cationique, lente — qui correspond probablement à $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$ — sont les produits majeurs de la réaction. La bande anionique est constituée soit par $[\text{RhPyX}_5]^{2-}$, soit par $[\text{RhPy}_2\text{X}_4]^-$, tandis que la bande cationique et rapide représente probablement le produit que Collman et Holtzclaw n'ont pu identifier.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le présent travail, l'électrophorèse s'est révélée être une technique efficace d'étude de la chimie des solutions aqueuses d'un élément qui fournit des espèces relativement stables en solution. Elle permet, non seulement la séparation de mélanges, mais révèle également la couleur, le caractère ionique ainsi que le nombre de charges portées

(98) J. P. COLLMAN et H. F. HOLTZCLAW, jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2054.

par les types présents en solution. Nous avons exploité ces avantages pour étudier les solutions du rhodium (III). Cette technique est également applicable à l'étude des autres métaux de transition. La lenteur des réactions en solution des composés de ces métaux, défavorable dans l'établissement des formules des espèces par des mesures des équilibres, est au contraire avantageuse dans le cadre de l'électrophorèse, car les différents composés intermédiaires formés à chaque étape de la réaction sont suffisamment stables pour répondre aux examens électrophorétiques. C'est d'ailleurs par électrophorèse que nous avons pu surmonter dans une large mesure les difficultés de préparation des espèces pures des métaux de transition. L'électrophorèse nous a permis également d'étudier le mécanisme des réactions en solution, d'obtenir des espèces électrophorétiquement pures dont nous avons observé les spectres d'absorption et d'établir la nature des composés en solution.

Voici schématiquement les principaux résultats que nous avons obtenus :

1) Préparation et propriétés de l'hexaquocomplexe de rhodium (III). — Nous avons tout d'abord étudié la nature de l'hydroxyde de rhodium (III) en le précipitant d'un chlorosel par un alcali. Nous avons montré que cet hydroxyde est toujours contaminé de chloroaquo- et (ou) de chlorohydroxo aquo- constituants de rhodium dans le réseau polynucléaire formé par le mécanisme d'« olation » (proposé par Pfeiffer et Werner). Ces espèces semblent être à l'origine des complexes chlorocoordinés dans les solutions obtenues par dissolution de cet hydroxyde dans l'acide perchlorique ou nitrique. Nous avons proposé deux méthodes de leur élimination : 1^o chauffage de la solution de l'hydroxyde dans HClO_4 avec AgNO_3 et 2^o précipitation répétée de l'hydroxyde de rhodium en milieu perchlorique suivi de dissolution dans le même acide. Après trois ou quatre opérations, la solution devient pure et contient le rhodium sous forme d'une seule espèce unique électrophorétiquement rapide et cationique. Nous désignons sous le nom d'« hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur » l'hydroxyde présentant de telles propriétés par dissolution dans l'acide perchlorique.

Nous avons attribué la diminution de solubilité de l'hydroxyde de rhodium, vieilli à la température ambiante ou chauffé, à la formation de réseaux géants d'hydroxyde par des phénomènes de condensation et (ou) d'oxolation. Cette hypothèse est corroborée en premier lieu par l'augmentation de la grosseur des particules de l'hydroxyde qui facilite alors la décantation et deuxièmement par le fait que l'hydroxyde de rhodium, vieilli ou chauffé, dissous dans l'acide perchlorique, donne deux ou trois espèces qui sont toutes relativement moins rapides que le complexe prenant naissance dans la dissolution obtenue avec un hydroxyde frais et jaune dans le même acide.

Nous avons procédé ensuite à une étude comparative de toutes les

réactions qui pourraient aboutir à la formation d'hexaquorhodium, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Dans ce but nous avons observé le comportement électrophorétique, chromatographique et spectrophotométrique de (1) la dissolution à froid de l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans l'acide perchlorique, (2) de la solution obtenue par action du perchlorate de mercure (II) sur le chlorure de rhodium et (3) de la dissolution à froid de l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans l'acide nitrique. Ces trois réactions ont donné le même composé. L'analyse des cristaux obtenus avec la première dissolution est en accord avec la formule $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$.

Ces mêmes techniques nous ont permis d'examiner les solutions obtenues en chauffant (4) $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ou (5) $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ avec HClO_4 5 M (méthodes suggérées respectivement par Jørgensen et par Ayres et Forrester pour obtenir $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

Les résultats d'électrophorèse ainsi que la nature des spectres et leurs variations nous permettent de conclure que les solutions (1) (2) et (3) contiennent l'hexaquocomplexe de rhodium, tandis que deux complexes cationiques et moins rapides (électrophorétiquement) prennent naissance dans les processus (4) et (5). Le cation plus rapide dans les solutions (4) et (5), qui y est présent en majeure partie, est probablement un hydroxoaquocomplexe de rhodium.

2) Sulfates de rhodium (III). — Nous avons montré que seul l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dissous dans l'acide sulfurique étendu ($\sim 1 \text{ N}$) donne le sulfate jaune et que le rhodium s'y trouve à l'état hexaquocomplexé. Ce sulfate n'est stable qu'en solution. Nos tentatives en vue d'obtenir des cristaux du sulfate jaune se sont soldées par la transformation du complexe hexaquo en complexes sulfatoaquo- ou bisulfatoaquo, moins rapides. Nous n'avons donc pu obtenir le sulfate jaune à l'état solide et pur. Le spectre du sulfate jaune présente, outre le maximum à $395 \text{ m}\mu$ (caractéristique d'un hexaquorhodium complexe) un maximum à $305 \text{ m}\mu$ et suggère la formation de paires d'ions en milieu sulfurique.

Dans l'électrophorèse en milieu Na_2SO_4 1 N, K_2SO_4 1 N et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 N, le cation hexaquorhodium $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, se déplace anioniquement. Nous avons expliqué ce comportement par un mécanisme de formation d'agrégats ternaires du type $[[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, 2 \text{ SO}_4^{2-}]^-$ par association de deux groupes sulfato à $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Cet effet n'a pas été observé dans les solutions normales des sulfates de magnésium ou de zinc.

Nous avons pu constater à l'aide d'une thermobalance, que la transformation complète du sulfate jaune en sulfate vert (qui ne contient qu'une seule espèce unique et anionique de rhodium) a lieu vers 190° . La solution aqueuse du sulfate vert s'hydrolyse lentement à la température ambiante pour donner un mélange de complexes où le rhodium est coordonné par des groupes sulfato- ou bisulfato- et aquogroupes,

de telle sorte qu'un équilibre s'établit dans la solution entre divers types anioniques, neutres et cationiques.

Le spectre d'absorption de la solution aqueuse du sulfate vert de rhodium ne présente aucun maximum entre 210 et 600 m μ ; mais il se développe graduellement un maximum à 395 m μ par vieillissement de la solution à la température ambiante.

3) Oxalate de rhodium (III). — Nous avons démontré que la solution obtenue en chauffant l'hydroxyde de rhodium, même électrophorétiquement pur, avec une solution concentrée d'acide oxalique, ne conduit jamais à l'oxalate pur. Le rhodium se trouve alors sous forme de deux ou trois anions qui sont séparables, soit par l'électrophorèse, soit par élution de la solution à travers une colonne de résine échangeuse d'anions Dowex-2.

Nous avons déterminé le temps nécessaire de chauffage du mélange de la solution de chlorure de rhodium et de la solution d'oxalate de potassium pour produire une conversion complète en rhodiumtrioxalate de potassium. La réaction n'est complète qu'après 6 heures de chauffage sous reflux et ne change plus de composition par prolongation du chauffage.

Nous avons également noté que le rhodiumtrioxalate de potassium est stable tant à l'état solide qu'en solution en milieu $K_2C_2O_4$ 1 N. Nous en avons étudié le spectre d'absorption.

4) Réaction entre le chlorure de rhodium (III) et le chlorure stanneux. — Nous avons montré que le complexe rouge framboise, formé par chauffage d'un sel de rhodium avec le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, est une combinaison anionique qui tient sa coloration caractéristique de l'association étain (II)-rhodium dans le complexe et que la séparation de l'étain du rhodium conduit au virage de la couleur au jaune. Le maximum de stabilité du complexe rouge framboise est atteint en milieu $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ 1 M dans HCl 6 M. Le spectre et la couleur de la solution dans ce milieu sont stables à la température ambiante pendant une période de 5 mois. Une dilution par l'eau, par l'acide chlorhydrique concentré ou par le butanol provoque un virage de la coloration rouge framboise au jaune et la composition du complexe n'est plus la même.

Nous avons également établi la nature anionique des composés colorés formés par le platine et par le palladium en présence de chlorure stanneux en milieu acide chlorhydrique.

5) Examen électrophorétique de la réaction entre le chlorure de rhodium et la pyridine. — L'électrophorèse a mis en évidence que pendant cette réaction quatre espèces de rhodium pyridiné différemment chargées prennent naissance : une anionique, une neutre et deux cationiques.

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES PRIMAIRES ET SECONDAIRES (*)

Par PIERRE TARDIEU

INTRODUCTION

Le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (I) (*) est un hydrocarbure vraisemblablement très réactif et très instable ; il a donné lieu à de nombreuses spéculations théoriques mais les essais d'isolement tentés à plusieurs reprises par les chimistes sont jusqu'ici restés sans résultat.

Errede et Szwarc (1) n'ont pas pu déceler la présence de l'anthraquinodiméthane (I) dans les produits de pyrolyse du diméthyl-9.10 anthracène bien qu'ils aient caractérisé le bis-méthylène-1.4 cyclohexadiène-2.5 (II) en soumettant le *p*-xylène à un traitement analogue. Plus anciennement, Guyot et Staehling (2) avaient déshydraté en milieu acide les diméthyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracènes *cis* (III) ou *trans* (IV) mais il n'avaient pas pu identifier les produits formés. Cet échec est probablement dû à la facilité avec laquelle les composés dihydro-9.10 anthracéniques se transposent en dérivés anthracéniques par suite de la mobilité particulière en méso des substituants tels que les OH, susceptibles de partir à l'état d'anions.

La déshydratation des bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes *cis* (V) ou *trans* (VI) devait normalement éviter cette migration des hydroxyles et offrait par suite une nouvelle voie d'accès vers

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 10 juin 1960 devant la Commission d'examen.

(1) Les tableaux de formules se trouvent à la fin de chaque chapitre.

(2) L. A. ERREDE et M. SZWARC, *Quart. Rev.*, 1958, **12**, 301.

(3) A. GUYOT et Ch. STAELING, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, [3], 33, 1144.

l'anthraquinodiméthane (**i**). Ces dialcools (**v**) et (**vi**), non encore décrits lorsque ce travail a été entrepris, ont été préparés par réduction des diesters méthyliques des diacides correspondants (**vii**) et (**viii**) au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium.

Les premiers essais de déshydratation ayant conduit à des mélanges complexes difficiles à résoudre, ce problème a été abordé par l'étude de l'alcool le plus simple de la série, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (**ix a**).

L'action sur cet alcool (**ix a**) de déshydratants à caractère acide tels que le chlorure de zinc, le sulfate acide de potassium ou l'acide oxalique, s'accompagne de manière assez inattendue d'une modification du squelette carboné et aboutit presque exclusivement au dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (**x a**). Le départ d'eau s'accompagne donc d'une transposition du type Wagner-Meerwein et cette réaction constitue le deuxième exemple d'agrandissement de cycle observé dans la série du dihydroanthracène (voir (³)).

Au contraire, si l'on déhydrate le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (**ix a**) au moyen de réactifs basiques tels que les alcalis alcooliques, on observe une transformation quasi intégrale en méthyl-9 anthracène (**xii a**). Il est probable que ce dernier résulte d'une isomérisation du produit normal de déshydratation, le méthylène-9 dihydro-9.10 anthracène (**xi a**), qui n'est pas isolable dans ces conditions. Ce rétablissement de la structure anthracénique n'a pas pu être évité et n'est d'ailleurs pas inattendu étant donné ce que l'on sait sur les équilibres de tautomérie dans les systèmes méthylacènes-méthylénedihydroacènes (⁴).

Lorsque l'on substitue à l'alcool (**ix a**) son ester *p*-toluène sulfonique les processus restent les mêmes dans tous les cas et l'orientation des réactions précédentes n'est pas modifiée quelle que soit la nature du milieu.

J'ai ensuite étendu mes observations aux alcools secondaires (**ix b**) et (**ix c**), le remplacement d'un hydrogène par un reste méthyle et surtout phényle pouvant modifier de façon notable le cours des réactions. De fait, les deux types de déshydratation ne sont plus aussi tranchés que dans le cas de l'alcool primaire et l'on aboutit le plus souvent à des mélanges, principalement en ce qui concerne l'alcool portant un reste aromatique.

C'est ainsi que l'action des déshydratants à caractère acide ($ZnCl_2$, SO_4KH) sur les alcools secondaires (**ix b**) et (**ix c**) provoque un agrandissement de cycle analogue à celui qui est observé avec l'alcool pri-

(³) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2160; 1928, 58. Voir aussi J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C. R.*, 1953, **237**, 1096 et *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 659.

(⁴) E. CLAR, *Ber.*, 1949, **82**, 508. Voir aussi E. CLAR et J. W. WRIGHT, *Nature*, 1949, **163**, 921.

maire et conduit aux dérivés du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (*x b*) et (*x c*). Toutefois, si cette réaction demeure exclusive pour l'alcool à reste aliphatique (*ix b*), elle est concurrencée, dans le cas de l'alcool à reste aromatique (*ix c*), par la déshydratation normale qui aboutit au benzyl-9 anthracène (*xii c*) et par la formation de l'éther-oxyde correspondant à l'alcool de départ (*ix c*). Une explication basée sur l'effet de stabilisation dû au substituant phényle est proposée.

Cette différence de comportement entre l'alcool primaire et les alcools secondaires est encore plus marquée dans le cas des réactions effectuées en milieu alcalin. C'est ainsi que la déshydratation des alcools (*ix b*) et (*ix c*) par chauffage avec les bases n'est plus possible car elle se trouve supplantée par une scission en dihydro-9.10 anthracène et aldéhyde R — CHO

Sous l'influence des alcalis alcooliques, les esters méthanesulfoniques des alcools secondaires subissent bien la réaction normale d'élimination mais, là encore, les intermédiaires alcoylidènemésodihydroanthracéniques (*xi*) sont instables et je n'ai pu isoler que leurs produits d'isomérisation, les alcoylanthracènes correspondants (*xii*). Toutefois, ce processus n'est généralement plus exclusif ; c'est ainsi que l'utilisation d'une base telle que le *t*-butylate de potassium fait apparaître la réaction concurrente d'agrandissement de cycle et ceci dans une proportion beaucoup plus importante chez le dérivé portant un reste phényle que chez celui qui porte un reste méthyle. Une explication, basée sur des considérations d'encombrement stérique du réactif qui attaque, est proposée. Enfin, dans le cas du méthanesulfonate de l'alcool à reste aromatique, les processus précédents sont parfois largement concurrencés par la réaction de substitution qui aboutit à des éther-oxydes difficilement cristallisables.

Ces résultats étant acquis, j'ai alors réexaminé le problème de la déshydratation des dialcools primaires (*v*) et (*vi*), but initial de ce travail.

On pouvait se demander si l'action des déshydratants à caractère acide sur ces dialcools provoquerait une transposition avec agrandissement de cycle simple ou double ; dans ce dernier cas, les dialcools (*v*) et (*vi*) permettraient alors d'aboutir par une voie nouvelle à la série du dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (*xiii*).

N'ayant obtenu que des mélanges très résineux par action du chlorure de zinc sur les dialcools (*v*) et (*vi*), j'ai étudié le cas des réactions d'élimination en milieu acide effectuées sur leurs diesters méthanesulfoniques. Dans ces conditions, on observe bien la formation de plusieurs produits à cycle agrandi mais les composés à cycle central heptagonal (*xiv*) prédominent toujours très largement (Rdt 80-90 p. 100) par rapport à celui qui possède un cycle central octogonal (*xiii*) (Rdt 4 p. 100). La double élimination avec double transposition est

donc possible mais elle est beaucoup moins favorisée que la monoréaction.

C'est également une monodéhydratation que l'on observe par action des réactifs alcalins sur les dialcools (v) et (vi). Toutefois, l'intermédiaire mésocalcoylidènedihydroanthracénique (xv) dont on peut supposer la formation, subit une migration transannulaire d'hydrogène et l'on n'isole que sa forme tautomère anthracénique (xvi). La vitesse de cette isomérisation est telle qu'elle l'emporte très largement sur celle de la déshydratation de la deuxième fonction alcool.

Cette voie ne permettant pas d'aboutir au produit de double déshydratation, le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (1), j'ai alors soumis à l'action des alcalis, non plus les dialcools eux-mêmes, mais leurs diesters méthanesulfoniques.

Dans ces conditions on n'isole plus de produit correspondant à une mono-élimination : la réaction de double élimination devient prépondérante et aboutit au composé (1) ou plutôt à ses produits de polymérisation. En effet, comme on pouvait s'y attendre, ce composé (1) est très instable et présente une forte tendance à se polymériser, vraisemblablement par l'intermédiaire de sa forme limite diradicalique (1 b). Tandis que c'est le polymère que l'on isole si l'on opère à chaud ou en milieu concentré, le monomère n'a pu être obtenu qu'en solution diluée et à basse température ; son existence a cependant été nettement établie par diverses réactions ainsi que par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

Dans toutes les réactions effectuées en milieu alcalin sur les dialcools (v) et (vi) ou sur leurs diesters méthanesulfoniques, les deux isomères cis et trans réagissent de manière analogue ; cependant, les réactions sont plus rapides et plus complètes dans le cas de l'isomère trans. Une explication de cette variation de réactivité, basée sur des considérations d'ordre stérique, est proposée.

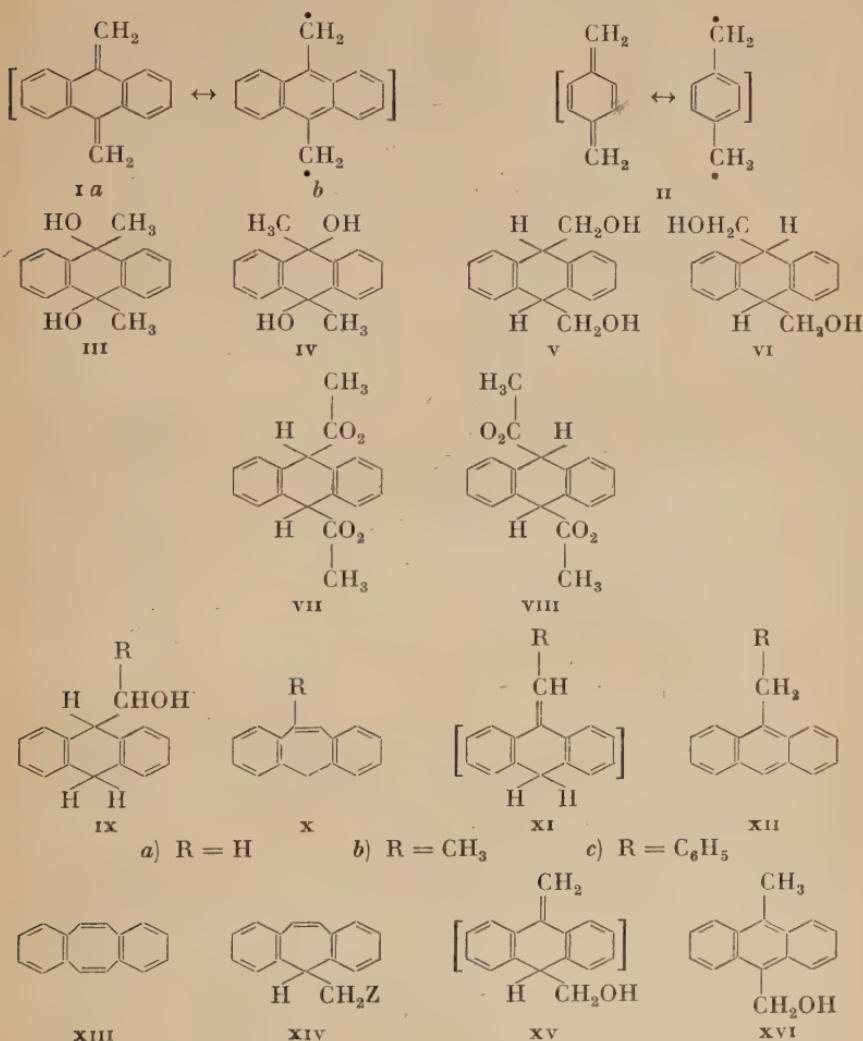
L'exposé de ce travail est divisé en trois chapitres :

Chapitre premier : Déshydratation du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol.

Chapitre II : Déshydratation des dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires.

Chapitre III : Déshydratation des bis-(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes cis et trans.

FORMULES DE L'INTRODUCTION



CHAPITRE PREMIER

Déshydration du dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol.

Peu de composés monoalcoyliidènemésodihydroanthracéniques (II) (*) ont été décrits jusqu'à présent. Pratiquement, on ne connaît que des dérivés substitués : le composé diphenylé (II, R = C₆H₅) obtenu par

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre.

Julian et ses collaborateurs⁽⁵⁾ et le composé diméthylé (II , $\text{R} = \text{CH}_3$) récemment décrit par Rigaudy et Kha Vang Thang⁽⁶⁾⁽⁷⁾. Ils ont été préparés par déshydratation en milieu acide des alcools mésodihydroanthracéniques tertiaires correspondants (I , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ou CH_3). Dans certaines conditions, ces hydrocarbures (II , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ou CH_3) s'isomérisent en dérivés aromatiques (III)⁽⁷⁾.

En ce qui concerne le composé non substitué, l'équilibre de tautomérie entre la forme méthylènedihydroacénique (VII) et la forme méthylacénique (X) semble totalement déplacé vers cette dernière. C'est du moins la conclusion que Clar⁽⁴⁾ a tirée de l'examen du spectre d'absorption dans l'ultraviolet du méthyl-9 anthracène.

Me proposant d'entreprendre une étude générale de la déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques, j'ai commencé par examiner le comportement du plus simple d'entre eux, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V). Par perte d'eau, ce composé doit justement aboutir à (VII) et offre ainsi la possibilité de vérifier par une voie directe les conclusions de Clar. En fait, la déshydratation de cet alcool (V) suit deux voies nettement distinctes selon qu'elle est effectuée en milieu acide ou en milieu alcalin ; son étude fera donc l'objet de deux paragraphes. Auparavant, certains points concernant le monoalcool primaire (V) et sa préparation seront précisés (*).

i) Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V).

Au moment où ce travail a été entrepris, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V) venait d'être décrit par Métayer⁽⁹⁾ qui l'obtenait par hydrogénéation catalytique de l'anthraldéhyde-9 (VI) en présence de nickel de Raney. J. Rigaudy et moi-même avons repris par ailleurs cette réaction qui s'est révélée être passablement complexe⁽¹⁰⁾. En effet, il se forme toujours des mélanges par suite de l'attaque simultanée des mésosommets et des cycles latéraux du noyau anthracénique. Le produit brut est généralement très résineux, ce qui augmente la difficulté de résolution en ses divers constituants. Toutefois le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (V) a pu en être extrait à l'état pur mais l'opération est assez pénible et les rendements n'excèdent jamais 50 p. 100.

(5) P. L. JULIAN, W. COLE et T. F. WOON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2508.
Voir aussi⁽²⁰⁾.

(6) J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *C. R.*, 1957, **245**, 86.

(7) J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1618.

(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans une note aux *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* (*).

(*) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1955, **240**, 1347.

(9) M. MÉTAYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 614.

(10) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1956, **242**, 2730.

Étant donné ce résultat, une méthode plus pratique de préparation de l'alcool (v) a été recherchée dans une autre direction : la réduction par les hydrures métalliques de l'acide dihydro-9,10 anthracène carboxylique-9 ou de ses esters (iv). De fait, par action de l'hydrure de lithium-aluminium ou du borohydru de lithium sur l'ester méthylique (iv, R = CH₃) on obtient l'alcool (v) avec un rendement sensiblement quantitatif. La réduction de l'acide libre (iv, R = H) par l'hydrure de lithium-aluminium est également possible mais elle est moins avantageuse que celle de son ester car le produit brut est légèrement résineux.

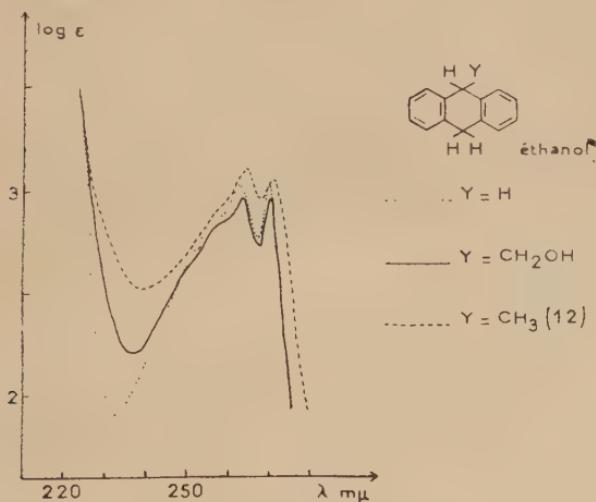


Fig. 1.

Le dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol (v) est dimorphe : en dehors de la variété stable, *b*, F_{inst.} = 103°-104° déjà décrite par Métayer (F = 100°-101°) (⁹) il existe une forme instable, *a*, F_{inst.} = 85°-86°. La variété *a* est la seule qui ait été isolée au début mais depuis la contamination du laboratoire par des germes de la forme stable, *b*, elle a disparu des préparations ordinaires ; elle ne s'obtient plus maintenant que par cristallisation dans des conditions « aseptiques », selon une technique décrite par Dufraisse et Gillet (¹¹).

La courbe d'absorption U. V. de l'alcool (v) (fig. 1) présente bien les bandes caractéristiques des dérivés du type dihydroanthracénique ; en particulier, elle est très voisine de celle du méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène (¹²) (fig. 1).

Divers esters du dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol (v) ont été préparés :

(¹¹) Ch. DUFRAISSE et A. GILLET, *Ann. Chim.*, 1926, [10], 6, 304.

(¹²) D. D. PHILLIPS et J. CASON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2934.

l'acétate a été obtenu par action de l'acide acétique en présence d'acide sulfurique, le *p*-nitrobenzoate et le *p*-toluènesulfonate (**viii**) par action du chlorure d'acide correspondant en milieu pyridinique.

2) Déshydratation en milieu acide.

La déshydratation du dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol (**v**) a tout d'abord été effectuée en milieu acide, méthode la plus classique pour enlever les éléments de l'eau à un alcool. Bien que de telles conditions favorisent généralement les migrations des doubles liaisons, il faut remarquer que les alcoylidénemésodihydroanthracènes substitués déjà connus (**ii**, R = C₆H₅ ou CH₃) ont été préparés en soumettant les alcools tertiaires correspondants (**i**) à l'action d'agents déshydratants acides (⁵) (⁷). J. Rigaudy et Kha Vang Thang (⁷), par exemple, emploient l'acide sulfurique en milieu acétique et n'observent pas, dans ces conditions, d'isomérisation de l'hydrocarbure mésométhylénique (**ii**, R=CH₃). Ce réactif, cependant, s'est révélé inapte à déshydrater l'alcool primaire (**v**) : en effet, comme l'on pouvait s'y attendre, l'estérification, qui conduit à l'acétate correspondant, devient prépondérante et l'on n'isole pas d'hydrocarbure de déshydratation.

Au contraire, le chauffage de l'alcool (**v**) avec du chlorure de zinc, du sulfate acide de potassium ou de l'acide oxalique anhydres provoque bien une élimination d'eau mais celle-ci n'aboutit ni au méthylène-9 dihydro-9,10 anthracène (**vii**), ni à son produit d'isomérisation (**x**). La déshydratation s'accompagne d'une transposition avec agrandissement de cycle et c'est du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (**ix**) que l'on obtient principalement (Rdt 84 p. 100 avec ZnCl₂). Étant donné qu'il est nécessaire d'opérer à des températures relativement élevées (150°-200°), il se produit une décomposition pyrolytique accessoire de l'alcool et l'hydrocarbure (**ix**) est toujours souillé de traces d'anthracène (1 à 3 p. 100) et de résines. La chromatographie sur alumine permet de les séparer et d'obtenir le dibenzo(cycloheptatriène (**ix**) à l'état pur.

Ce dernier avait été récemment décrit par plusieurs auteurs (¹³) (¹⁴) (¹⁵) qui l'obtenaient par des voies différentes. Outre son analyse et son point de fusion, il a été caractérisé par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet qui est sensiblement identique à celui qui a été publié par Campbell et ses collaborateurs (¹⁵). Cependant, le caractère inattendu de la formation de cet hydrocarbure m'incitant à ne négliger aucune preuve supplémentaire de sa structure, je l'ai transformé en dibenzo-2.3-

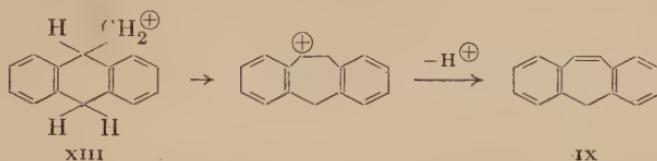
(¹³) W. TREIBS et H. J. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1951, **84**, 671.

(¹⁴) J. COLONGE et J. SIBEUD, *C. R.*, 1952, **234**, 530 et *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 767.

(¹⁵) T. W. CAMPBELL, R. GINSIG et H. SCHMID, *Helv. Chim. Act.*, 1953, **36**, 1489.

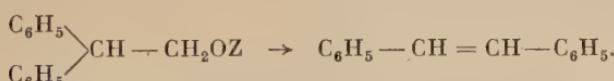
6.7 cycloheptadiène (xii), par hydrogénéation catalytique en présence de nickel de Raney (14). Ce composé (xii) a lui-même été identifié, par l'épreuve du point de fusion en mélange, à un échantillon authentique préparé par réduction de la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-1 (xi) au moyen du sodium dans l'alcool (16).

Étant donné la nature des réactifs utilisés, il est probable que la déshydratation de l'alcool (v) se produit par l'intermédiaire d'une espèce du type ion carbénium (xiii) qui subit une transposition de Wagner-Meerwein aboutissant à l'agrandissement du cycle médian. Si



l'on admet ce mécanisme, toute réaction susceptible de passer par l'intermédiaire de cet ion (xiii) doit pouvoir conduire, au moins partiellement, au produit transposé (ix). J'en ai eu la confirmation en traitant le *p*-toluènesulfonate de dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol (viii) au reflux de l'acide acétique. Dans ces conditions, c'est bien la réaction d'élimination avec transposition qui se produit et l'on n'isole que du dibenzocycloheptatriène (ix). La formation d'acétate de l'alcool (v), résultant de la réaction concurrente de transestérification à laquelle on aurait également pu s'attendre, n'a pas été mise en évidence.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus en traitant le β - β -diphényléthanol par l'anhydride phosphorique (17) ou son *p*-toluènesulfonate par l'acide acétique au reflux (18) : dans les deux cas, l'élimination s'accompagne de la migration d'un groupe phényle et aboutit au trans-stilbène.



De même, la déshydratation du fluorényl-9 carbinol par l'anhydride phosphorique s'accompagne d'un agrandissement de cycle et conduit au phénanthrène (19) (20). Cependant, la possibilité d'une telle extension de cycle chez un dérivé mésodihydroanthracénique n'avait précédemment été signalée qu'une seule fois, par Cook (3), qui obtenait la phényle-5 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénedione-1.4 en traitant par l'oxyde d'argent le dibromure de benzylidène-anthrone.

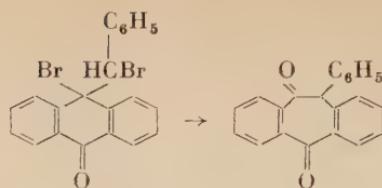
(16) W. TREIBS et H. J. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1950, **83**, 367.

(17) Mme P. RAMART et M^{me} P. AMAGAT, *Ann. Chim.*, 1927, [10], **8**, 263.

(18) S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER et J. CORSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1113.

(19) W. G. BROWN et B. BLUESTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3356.

(20) E. C. HORNING, *Chem. Rev.*, 1943, **33**, 89.



3) Déshydratation en milieu alcalin.

J'ai ensuite examiné le comportement de l'alcool (v) vis-à-vis des réactifs alcalins. Un tel milieu, moins favorable que les acides aux réactions qui s'effectuent par l'intermédiaire d'un ion carbénium, devait normalement éviter ou tout au moins limiter la transposition avec agrandissement de cycle précédemment observée. Une raison supplémentaire de choisir des réactifs à caractère basique résidait dans l'observation de Sabetay (21) selon laquelle les β -aryléthanols se déshydratent particulièrement bien par distillation sur de la potasse. Or l'alcool (v) peut être regardé comme un β - β -diphényléthanol dont les deux noyaux aromatiques sont liés par une cyclisation supplémentaire.

De fait, le dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol (v) perd facilement les éléments de l'eau par reflux dans la potasse iso-amylque. Il est probable que cette déshydratation aboutit tout d'abord au méthylène-9 dihydro-9,10 anthracène (vii) mais celui-ci doit s'isomériser dans les conditions de l'expérience et c'est finalement le méthyl-9 anthracène (x) que l'on isole avec un rendement presque quantitatif (98 p. 100); il n'est souillé que de faibles quantités d'anthraquinone. Si l'on effectue la réaction à température moins élevée, en utilisant par exemple la potasse méthylique au reflux, en vue d'éviter cette isomérisation, l'alcool de départ (v) reste inchangé.

Des conditions opératoires plus douces ont alors été recherchées en faisant agir les réactifs alcalins non plus sur l'alcool (v) lui-même mais sur son ester *p*-toluenesulfonique (viii). Là encore, quel que soit le réactif utilisé (potasse méthylique ou iso-amylque, éthylate de sodium, *t*-butylate de potassium) c'est le méthyl-9 anthracène (x) qui se forme quantitativement.

L'élimination du type bimoléculaire aboutissant à l'hydrocarbure (vii) à laquelle on peut s'attendre dans ces conditions, se trouve donc accompagnée d'une migration de l'un des hydrogènes portés par le sommet méso opposé. Ce rétablissement de la structure anthracénique, qui n'a pas pu être évité, apporte bien une nouvelle confirmation de l'instabilité de l'intermédiaire mésométhylénique (vii).

(21) S. SABETAY, Bull. Soc. Chim., 1930, [4], 47, 614.

Partie expérimentale.

1) Le dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol (v).

Préparation par emploi de LiAlH₄. — On peut utiliser indifféremment soit une solution d'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther anhydre, titrée par l'iode selon Felkin (22), soit une suspension du produit commercial dans ce même solvant.

On peut réduire soit l'acide dihydro-9,10 anthracène carboxylique-9 (iv, R = H) (voir ci-dessous), soit son ester méthylique (iv, R = CH₃) ; toutefois le produit brut est légèrement plus résineux lorsque l'on part de l'acide libre. Les modes opératoires sont semblables dans tous les cas.

A une solution de 0,1 g d'ester méthylique (iv, R = CH₃) dans 10 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 2,5 cm³ d'une solution moléculaire de LiAlH₄ dans l'éther (environ 10 fois la quantité théorique). Après 6 heures d'abandon, on détruit prudemment l'excès de réactif au moyen d'éther humide puis d'eau et on extrait à l'éther. On sèche sur SO₄Na₂, chasse le solvant et obtient 0,088 g (Rdt 100 p. 100) d'alcool (v), que l'on recristallise dans le cyclohexane. Cristaux incolores existant sous deux variétés : *a*, F_{inst.} = 85°-86° et *b*, F_{inst.} = 103°-104° [F = 100°-101° d'après (9)].

Anal. : C₁₅H₁₄O : Calc. p. 100 : C, 85,68 ; H, 6,71 ; H_{mob.}, 0,48. — Tr. : forme *a* : C, 85,75 ; H, 6,81 ; H_{mob.}, 0,53 ; forme *b* : C, 85,56 ; H, 6,87 ; H_{mob.}, 0,49.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 1), $\lambda_{\text{max.}} \text{ m}\mu$ (log ε) : 263 (2,96) ; 270 (2,95).

Préparation par emploi de LiBH₄. — On effectue la réduction de l'ester (iv, R = CH₃) au sein du tétrahydrofuran en utilisant indifféremment soit une solution de borohydrure de lithium dans ce solvant, préparé par double décomposition entre le borohydrure de potassium et le chlorure de lithium (24), soit directement le mélange de ces deux derniers réactifs (25).

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, on place 5 g d'ester (iv, R = CH₃) et 50 cm³ de tétrahydrofuran anhydre récemment redistillé sur sodium. Après dissolution on introduit 5 g de borohydrure de potassium (environ 9 fois la quantité théorique) puis 5,5 g de chlorure de lithium pulvérisé et fraîchement séché à l'étuve à 125°. On agite pendant 8 heures à température ambiante, laisse reposer une nuit et verse dans 250 cm³ d'eau : on observe alors un faible dégagement

(22) H. FELKIN, Bull. Soc. Chim., 1951, 347.

(23) J. MATHIEU, Ann. Chim., 1945, 20, 215.

(24) R. PAUL et N. JOSEPH, Bull. Soc. Chim., 1953, 758.

(25) R. PAUL et N. JOSEPH, Bull. Soc. Chim., 1952, 550.

gazeux. Après avoir extrait à l'éther et chassé le solvant, on obtient 4,4 g (Rdt 100 p. 100) d'alcool (v) que l'on recristallise dans le cyclohexane comme ci-dessus.

Formes allotropiques de l'alcool (v). — Le passage de la forme instable, *a*, $F_{inst.} = 85^{\circ}-86^{\circ}$ à la forme stable, *b*, $F_{inst.} = 103^{\circ}-104^{\circ}$, se réalise sans difficulté par simple ensemencement avec des germes de la variété *b*, d'une solution saturée chaude de la variété *a* dans le cyclohexane. Si l'on ne prend pas de précautions, cet ensemencement est même spontané si des cristaux *b* ont déjà été manipulés dans le laboratoire.

Pour réaliser la transformation inverse (*b* → *a*) il faut utiliser la technique de recristallisation « aseptique »⁽¹¹⁾. On porte au reflux une solution de cristaux *b* dans le cyclohexane en bouchant l'extrémité du tube par un tampon de coton hydrophile. On maintient le reflux jusqu'à ce que les vapeurs de solvant traversent abondamment le coton, dissolvant ainsi tous les germes. Par refroidissement lent et en prenant soin de ne pas soulever le coton, il se dépose généralement des cristaux incolores de la variété instable *a*. Après quelques jours de conservation en flacon, ces cristaux s'effleurissent et se transforment en variété stable *b* si des germes de cette dernière sont présents dans l'atmosphère du laboratoire. Un examen microscopique rapide ne révèle pas de différence d'aspect notable entre ces deux formes.

Remarques sur la préparation de l'acide dihydro-9,10 anthracène-carboxylique-9 (iv, R = H). — Cet acide est obtenu en mélange avec les mésodiacides cis et trans par action de l'anhydride carbonique sur le produit d'addition du sodium à l'anthracène⁽²³⁾. Se basant sur le fait que le monoacide est plus faible que l'un ou l'autre des deux diacides, Mathieu⁽²³⁾ a proposé une méthode de séparation qui consiste à laver rapidement le mélange avec une solution de bicarbonate de sodium : le monoacide se retrouve principalement dans la partie indissoute. Il m'a paru plus avantageux d'effectuer cette séparation par précipitation en milieu de pH tamponné, une étude potentiométrique ayant révélé une différence suffisante entre les pH de précipitation commençante du monoacide (environ 6,4) et du mélange des deux diacides (environ 4,8). Le tampon acétique s'est montré satisfaisant et permet d'extraire quantitativement le monoacide selon la technique suivante.

On dissout le mélange des trois acides dans la quantité juste suffisante de soude normale. Par addition d'un excès de tampon acétique (préparé en mélangeant des volumes égaux de solutions 2 M d'acide acétique et d'acétate de sodium), seul le monoacide précipite. Après séparation, les diacides sont récupérés en ajoutant de l'acide chlorhydrique au filtrat.

Acétate de l'alcool (v). — A une solution à température ambiante de 0,4 g d'alcool (v) dans 10 cm³ d'acide acétique pur, on ajoute goutte

à goutte en remuant 0,5 g d'acide sulfurique concentré (environ 0,27 cm³). Après 40 heures d'abandon, on verse dans l'eau et extrait à l'éther le précipité ainsi formé. On neutralise par CO₃NaH solide, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le solvant. On obtient 0,46 g (Rdt 90 p. 100) d'acétate de l'alcool (v) que l'on recristallise dans 3 cm³ de méthanol très légèrement aqueux (5 à 10 p. 100 d'eau). Après essorage, les cristaux sont lavés au méthanol à 75 p. 100 : paillettes incolores, F_{inst.} = 61°-62°.

Anal. : C₁₇H₁₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 80,92; H, 6,39. — Tr. : C, 80,75; H, 6,42.

Spectre U. V. (éthanol), $\lambda_{\text{max.}} \mu$ (log ε) : 263 (2,93); 270 (2,92).

p-nitrobenzoate de l'alcool (v). — A une solution de 0,2 g d'alcool (v) dans 0,5 cm³ de pyridine, on ajoute une solution de 0,18 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyle dans 1 cm³ de benzène anhydre. Il se forme un précipité incolore. On porte 5 minutes au reflux, verse dans l'eau et extrait à l'éther. Après lavage avec ClH dilué puis NaOH N/2, on sèche sur SO₄Na₂, chasse le solvant et obtient 0,32 g (Rdt 94 p. 100) de *p*-nitrobenzoate de l'alcool (v), que l'on recristallise dans l'éthanol : fins bâtonnets incolores, F_{inst.} = 153°-154°.

Anal. : C₂₂H₁₇O₄N : Calc. p. 100 : C, 73,53; H, 4,77; N, 3,90. — Tr. : C, 73,43; H, 4,65; N, 3,97.

p-toluenesulfonate (viii). — Dans 5 cm³ de pyridine anhydre, on dissout d'abord 1 g d'alcool (v) puis 0,91 g de chlorure de *p*-toluenesulfonyle. On observe une lente formation de cristaux incolores. Après 40 minutes d'abandon à température ambiante, on verse sur de la glace pilée, extrait au benzène, lave avec ClH dilué pour éliminer la pyridine, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le solvant. On obtient 1,57 g (Rdt 91 p. 100) de *p*-toluenesulfonate (viii) que l'on recristallise dans l'éthanol : cristaux incolores, F_{inst.} = 133°-134°.

Anal. : C₂₂H₂₀O₃S : Calc. p. 100 : C, 72,50; H, 5,53; S, 8,80. — Tr. : C, 72,53; H, 5,52; S, 8,83.

2) Déshydratation en milieu acide.

Action de ZnCl₂, SO₄KH, (CO₂H)₂ sur l'alcool (v). — La technique est la même quel que soit le réactif utilisé. Cependant l'acide oxalique anhydre nécessite un chauffage à température plus élevée (200° au lieu de 150° avec ZnCl₂) pour provoquer la déshydratation de l'alcool (v). De ce fait, le rendement en dibenzocycloheptatriène (ix) est notablement abaissé par suite de la formation en quantité importante de produits résineux incristallisables.

Dans un tube à essais en verre Pyrex, on introduit un mélange de 0,35 g d'alcool (v) avec environ 5 fois son volume de chlorure de zinc fraîchement fondu et pulvérisé. On plonge le tube dans un bain d'huile à 150°; l'alcool fond et forme avec ZnCl₂ une pâte que l'on renue de temps en

temps avec un agitateur. Après deux heures de chauffage, on laisse refroidir, reprend à l'eau, extrait à l'éther, ajoute ClH dilué pour dissoudre l'hydroxyde de zinc, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,32 g de produit brut légèrement résineux que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 1 heure à 110°. Par élution à l'éther de pétrole 300-600 on isole 0,27 g (Rdt 84 p. 100) de dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (ix). L'élution au cyclohexane à 25 p. 100 de benzène fournit 7 mg (2 p. 100) d'anthracène, caractérisé par l'épreuve du mélange. Les autres fractions ne donnent que des huiles jaunes incristallisables.

Le dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène brut ainsi obtenu est recristallisé dans le méthanol ; cristaux incolores, $F_{inst.} = 131^0-132^0$ [$F = 131^0$ d'après (13) ; $F = 129^0$ d'après (14)].

Anal. : $C_{15}H_{12}$: Calc. p. 100 : C, 93,71 ; H, 6,29. — Tr. : C, 93,45 ; H, 6,31.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 2, chap. II) : $\lambda_{max.} \text{m}\mu (\log \epsilon)$: 285 (4,14) ; d'après (15) : 285 (4,16) ; $\lambda_{min.} \text{m}\mu (\log \epsilon)$: 245 (3,49) ; d'après (15) : 245 (3,47).

Action de l'acide acétique sur le *p*-toluènesulfonate (viii). — On porte au reflux pendant 6 h 30 m une solution de 0,075 g de *p*-toluènesulfonate (viii) dans 5 cm³ d'acide acétique cristallisables. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, neutralise l'acide par CO_3HNa , sèche et chasse le solvant. On obtient 0,04 g de dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène brut légèrement résineux que l'on purifie par recristallisation dans le méthanol : $F_{inst.} = 131^0-132^0$.

3) Déshydratation en milieu alcalin.

Action de la potasse sur l'alcool (v). — L'alcool (v) se déhydrate en donnant du méthyl-9 anthracène (x) soit par chauffage à 120° pendant 10 minutes avec 2 à 3 fois son volume de potasse solide pulvérisée, soit par reflux dans la potasse iso-amlylique M. Cette dernière méthode donne un produit plus pur et le rendement est meilleur.

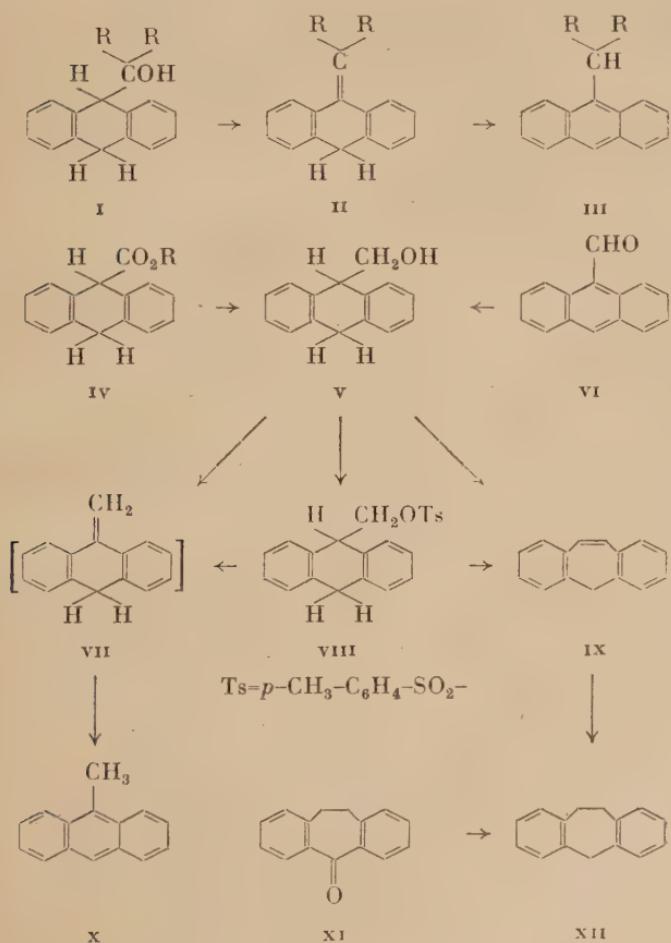
On dissout 0,2 g d'alcool (v) dans 3 cm³ de potasse iso-amlylique M puis porte au reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement, on reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave avec ClH dilué, sèche et chasse le solvant. Les cristaux jaunes ainsi obtenus sont soumis à la chromatographie sur alumine séchée 1 heure à 150°. Par élution au mélange cyclohexane-benzène à 50 p. 100, on obtient 0,18 g (Rdt 98 p. 100) de méthyl-9 anthracène (x) que l'on recristallise dans le méthanol : cristaux jaunes, $F_{inst.} = 79^0-80^0$ ne dépressionnant pas en mélange avec un échantillon authentique. La fraction éluant à l'éther contient 3,5 mg (Rdt 1,8 p. 100) d'anthraquinone (coloration caractéristique de la cuve).

Action des réactifs alcalins sur le *p*-toluènesulfonate (viii). — Plusieurs réactifs ont été utilisés, leurs concentrations étant toujours

sensibilité moléculaires : potasse méthylique ou iso-amyllique, éthylate de sodium dans l'alcool éthylique, *t*-butyrate de potassium dans l'alcool *t*-butylique ou le benzène. Dans tous les cas les modes opératoires et les résultats sont identiques.

Dans 5 cm³ de réactif alcalin préalablement portés au reflux, on ajoute 0,1 g de *p*-toluènesulfonate (viii). Il se dissout en quelques secondes et la solution prend une teinte jaune. On maintient le reflux pendant 5 à 20 minutes, laisse refroidir, reprend à l'éther, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,053 g (Rdt 100 p. 100) de méthyl-9 anthracène (x) que l'on purifie par recristallisation dans le méthanol ou par chromatographie sur alumine : F_{inst.} = 79°-80°.

FORMULES DU CHAPITRE PREMIER



CHAPITRE II

Déshydratation des dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires.

Les résultats obtenus au cours de la déshydratation de l'alcool mésodihydroanthracénique primaire (II a), qui ont fait l'objet du chapitre précédent, incitaient à examiner le comportement dans les mêmes conditions des alcools secondaires correspondants (II, R = alcoyle ou aryle). On pouvait se demander en particulier si le réarrangement avec extension de cycle, observé lors du traitement de l'alcool primaire par des agents déshydratants à caractère acide, se généraliserait au cas des alcools secondaires. Il y avait également intérêt à étudier l'action des réactifs alcalins sur ces derniers. En effet, le remplacement d'un hydrogène par un reste hydrocarboné pouvait avoir une influence stabilisante sur le produit primaire de la déshydratation normale, l'alcoylidènemésodihydroanthracène (IV), dont l'isomérisation en dérivé anthracénique (VII) n'avait pas pu être évitée dans le cas de l'alcool primaire.

Deux exemples ont été choisis, l'alcool portant un reste méthyle (II b) et celui qui porte un reste phényle (II c). L'exposé des résultats de leurs déshydratations fera l'objet de ce chapitre. Auparavant quelques détails concernant la préparation de ces alcools seront précisés (*).

1) Les dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires (II b) et (II c).

Les alcools secondaires (II b) et (II c), déjà décrits (27) (28), ont été préparés par réduction des cétones correspondantes (I b) et (I c), elles-mêmes obtenues par condensation selon Friedel et Crafts du chlorure d'acétyle ou du chlorure de benzoyle sur le dihydro-9.10 anthracène. Tandis que le cas du benzoyle ne présentait pas de difficulté, la préparation de l'acetyl-9 dihydro-9.10 anthracène (I b) était plus délicate car cette cétone, décrite comme une huile (27) (29), est instable et elle se décompose très facilement en anthracène. May et Mosettig (27) essayaient de la purifier en passant par l'intermédiaire de sa semi-carbazone avant de la réduire en alcool (II b) par l'iso-propylate d'aluminium. Toutefois, cette purification s'est révélée aléatoire, du fait des conditions assez rudes nécessaires pour hydrolyser la semi-carbazone.

(26) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1957, **244**, 2939.

(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans une note aux *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* (28).

(27) E. L. MAY et E. MOSETTIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 688.

(28) A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 71.

(29) C. D. NENITZESCU, I. GAVAT et D. COCOR, *Ber.*, 1939, **72**, 819.

J'ai donc réduit directement par l'hydrure de lithium-aluminium le produit brut de la réaction de Friedel et Crafts ; l'alcool (*II b*) a ainsi été obtenu facilement avec des rendements comparables à ceux des auteurs précédents.

Plusieurs dérivés nouveaux des alcools (*II b*) et (*II c*) ont été préparés : les acétates et les méthanesulfonates (*V b*) et (*V c*). Il est à noter que le chlorure de *p*-toluènesulfonyle est resté sans action sur les alcools secondaires en solution dans la pyridine alors que le chlorure de méthanesulfonyle conduit quantitativement aux esters correspondants (*V b*) et (*V c*). Cette différence de réactivité est peut-être due à des raisons d'encombrement stérique.

2) Déshydratation en milieu acide.

Le comportement des alcools secondaires (*II b*) et (*II c*) vis-à-vis des agents déshydratants à caractère acide, tels que le chlorure de zinc ou le sulfate acide de potassium, s'apparente à celui de l'alcool primaire (*II a*), c'est-à-dire que l'élimination d'eau s'accompagne d'une transposition avec agrandissement de cycle. Toutefois, une différence très marquée apparaît entre les alcools secondaires selon qu'ils portent un reste méthyle ou un reste phényle.

Le remplacement d'un hydrogène de l'alcool primaire (*II a*) par un méthyle n'apporte pas de changement notable au processus de la réaction. C'est ainsi que par action du chlorure de zinc sur l'alcool (*II b*) on obtient le méthyl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (*VI b*) avec un rendement sensiblement quantitatif. Seules quelques traces d'anthracène (1 à 2 p. 100) souillent le produit et se séparent facilement par chromatographie.

Au contraire, l'introduction d'un reste phényle modifie notablement l'orientation de la réaction. Le réarrangement avec extension de cycle n'est plus exclusif et il se trouve concurrencé par des processus tels que la déshydratation normale et l'étherification. Après chauffage de l'alcool (*II c*) avec du chlorure de zinc ou du sulfate acide de potassium, on isole bien l'hydrocarbure résultant de la transposition, le phényl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (*VI c*) mais le rendement n'est plus que de 40 à 55 p. 100. On sépare en outre, par chromatographie, du benzyl-9 anthracène (*VII c*) (Rdt 15 à 30 p. 100) et un produit nouveau qui a été caractérisé comme étant l'éther-oxyde (*III c*) de l'alcool de départ (Rdt 13 à 18 p. 100).

L'apparition de ces deux derniers produits peut être attribuée à deux effets de stabilisation différents dus au groupement phényle, si l'on admet la formation transitoire, sous l'influence des déshydratants acides, d'un ion carbénium du type (x). La présence de ce substituant provoque vraisemblablement, par suite d'un supplément d'énergie de résonance, un accroissement de stabilité de cet ion qui a pour consé-

quence de favoriser la formation de l'éther-oxyde (III c). Ce dernier peut en effet être regardé comme un éther benzylique et ceux-ci sont connus pour se former facilement par des mécanismes faisant intervenir de telles espèces transitoires.

D'autre part, toujours pour la même raison, la stabilité de l'intermédiaire alcoyliidénemésodihydroanthracénique (IV) doit augmenter lorsqu'on passe de a) R = H à b) R = CH₃ et c) R = C₆H₅; ceci permet de justifier, dans ce dernier cas, l'évolution de l'ion carbénium (X c) vers cet intermédiaire mésométhylénique (IV c), par simple perte d'un H⁺, concurremment à sa transposition en produit à cycle agrandi (VI c). Cependant, malgré la présence du phényle, cet hydrocarbure (IV c) s'est révélé encore trop instable pour pouvoir être isolé dans les conditions de la réaction et l'on n'obtient que son produit d'isomérisation à structure aromatique, le benzyl-9 anthracène (VII c).

La différence de comportement entre les alcools secondaires à reste méthyle ou phényle se retrouve au cours de la décomposition en milieu acide de leurs esters méthanesulfoniques (V b) et (V c).

Par action de l'acide acétique au reflux sur l'ester (V b), c'est principalement l'élimination avec agrandissement de cycle qui se produit et l'on isole le méthylbibenzocycloheptatriène (VI b) avec un rendement de 83 p. 100. Cependant, cette réaction n'est plus exclusive comme avec l'ester de l'alcool primaire et l'on obtient également une faible quantité (Rdt 13 p. 100) d'un composé non cristallisé qui est très probablement l'acétate de l'alcool correspondant (II b). Si l'on traite dans les mêmes conditions l'ester méthanesulfonique (V c) qui porte un reste phényle, on n'isole plus de produit de transposition; c'est la réaction concurrente de transestérification, aboutissant à l'acétate de l'alcool (II c), qui devient prépondérante.

Identification des produits obtenus. — Le phényl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI c) avait déjà été préparé par Colonge et ses collaborateurs (³⁰) en aromatisant le composé hexahydrogéné correspondant par action du soufre à chaud. Ces auteurs avaient également tenté la préparation de l'analogue méthylé (VI b) par la même méthode, mais celle-ci avait conduit à un liquide non défini (³⁰). En vue de l'identification à des échantillons authentiques des hydrocarbures dérivés du dibenzocycloheptatriène obtenus au cours du présent travail, il a donc été trouvé préférable de recourir à une méthode de synthèse qui devait aboutir à des produits plus faciles à purifier : l'action des organométalliques sur la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI), suivie de la déshydratation des alcools intermédiaires (IX b) et (IX c). Effectivement, le dérivé méthylé (VI b) a pu ainsi être isolé sous forme de cristaux incolores; quant au dérivé phénylé, son point de fusion s'est trouvé

(³⁰) J. COLONGE, J. SIBEUD et P. BOISDÉ, Bull. Soc. Chim., 1953, 767.

sensiblement relevé. Il est à noter que les alcools intermédiaires (*ix b*) et (*ix c*) n'ont pas pu être obtenus à l'état cristallisé et que par suite de l'énoncé de la cétone (*x1*) sous l'influence des organo-métalliques, on récupère toujours un certain pourcentage de produit de départ.

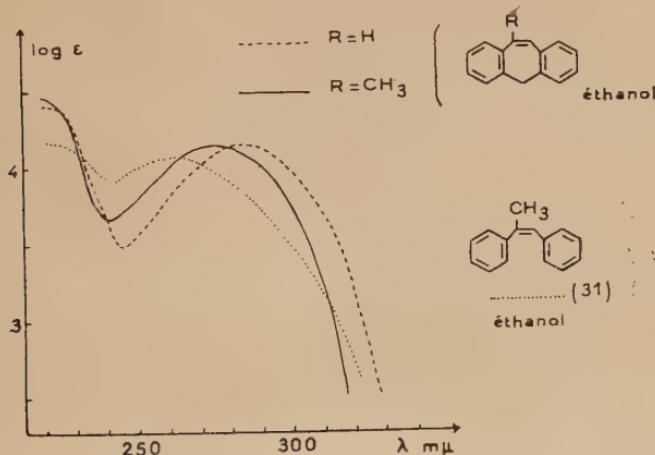


Fig. 2.

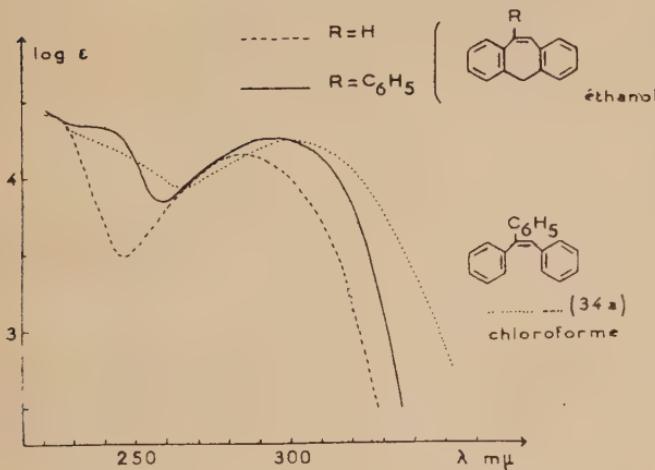


Fig. 3.

Les structures du méthyl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (*vi b*) et de son analogue phénolé (*vi c*) ont été également confirmées par leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 2 et 3) qui sont semblables à celui de l'hydrocarbure non substitué (*vi a*). Ces spectres s'apparentent également à ceux du *cis*- α -méthylstilbène (*31*) et du

triphenyléthylène (³⁴ a). Le léger effet hypsochrome observé lorsque l'on passe du dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (vi a) au dérivé méthylé (vi b), alors que l'on aurait pu s'attendre à l'inverse, est probablement dû à une certaine pression stérique du groupement méthyle sur le phényle voisin ; cette pression se traduirait par une déformation supplémentaire de la molécule de dibenzocycloheptatriène et viendrait par suite diminuer la résonance entre les deux phényles. Un tel effet hypsochrome par empêchement stérique de résonance lors de l'introduction d'un ou de plusieurs méthyles dans une molécule a déjà été

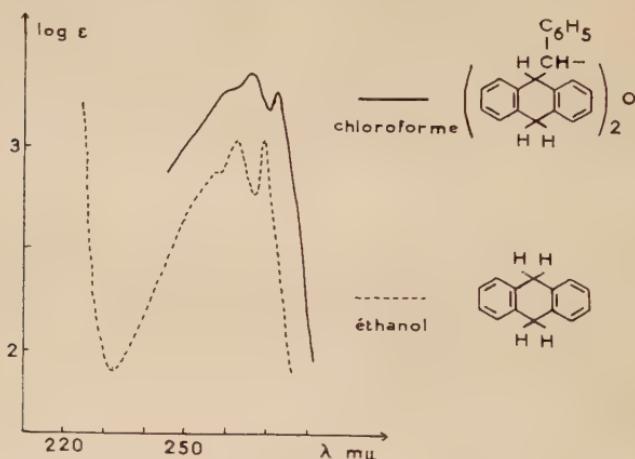


Fig. 4.

signalé un certain nombre de fois, en particulier dans la série du stilbène (³¹) (³²) (³³).

En ce qui concerne l'éther-oxyde (III c), la cryométrie dans le camphre selon la méthode de Rast confirme sans ambiguïté, malgré la faible précision de ce procédé, que le produit obtenu a bien une masse moléculaire voisine du double de celle de l'alcool de départ. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 4) est également en accord avec la structure (III c) et la présence de deux groupements dihydroanthréniques dans la molécule de cet éther justifie l'augmentation de l'absorption moléculaire observée par rapport au dihydro-9,10 anthracène.

⁽³¹⁾ D. J. CRAM et F. A. ABD ELHAFEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5828.

⁽³²⁾ A. E. GILLAM et E. S. STERN, *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*. Edward Arnold, London, 1955, 242.

⁽³³⁾ R. N. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1818.

⁽³⁴⁾ R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, *U. V. spectra of aromatic compounds*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1951, a) n° 156, b) n° 390.

3) Coupure des alcools secondaires en milieu alcalin.

Tandis que sous l'action de la potasse iso-amylque au reflux l'alcool primaire (*II a*) perd les éléments de l'eau et aboutit au méthyl-9 anthracène (*VII a*) (chap. I^{er}), les alcools secondaires (*II b*) et (*II c*) subissent, dans ces conditions, une scission qui conduit au dihydro-9,10 anthracène et à l'aldéhyde R — CHO. Le dihydroanthracène ainsi formé est isolé avec de bons rendements (85 à 98 p. 100) mais l'aldéhyde est plus difficile à caractériser à cause des réactions secondaires inévitables dans un milieu si fortement alcalin. Toutefois, lorsque le substituant est un phényle, la présence d'acide benzoïque, résultant de l'oxydation du benzaldéhyde, a pu être mise en évidence dans le mélange réactionnel.

Étant donné le caractère à peu près quantitatif de cette coupure, la déshydratation des alcools (*II b*) et (*II c*) par cette méthode n'est pratiquement plus possible. Tout au plus, des traces de benzyl-9 anthracène (Rdt inférieur à 1 p. 100) ont-elles été décelées après traitement de l'alcool portant un reste phényle (*II c*).

Cette scission peut être regardée comme un cas de rétrogradation aldolique et est en rapport avec l'acidité relative des hydrogènes méso du dihydroanthracène.

Une coupure du même genre a été observée dans cette série lorsqu'on soumet à l'action des réactifs alcalins les alcools tertiaires mésodihydroanthracéniques (⁶) (⁷) ou certains de leurs dérivés (³⁵). Cette scission est également à rapprocher de celle qui se produit au cours de la déshydratation sur alumine activée de divers alcools secondaires β -éthyléniques (³⁶). Les alcools (*II b*) et (*II c*) peuvent en effet être considérés comme doublement β -éthyléniques.

4) Déshydratation indirecte en milieu alcalin.

La coupure des alcools secondaires par les alcalis interdisant l'obtention de produits de déshydratation par cette voie, j'ai alors examiné le comportement en milieu basique de leurs esters méthanesulfoniques (*V b*) et (*V c*). Les deux genres de réaction conduisaient en effet au même résultat dans le cas de l'alcool primaire (chap. I^{er}).

Par action des bases, ces esters (*V b*) et (*V c*) subissent bien l'élimination normale mais celle-ci se trouve généralement concurrencée par d'autres processus. On observe également une influence très nette du substituant CH_3 ou C_6H_5 , le composé portant un méthyle s'apparentant toujours plus étroitement à l'alcool primaire que celui qui porte un phényle.

La potasse iso-amylque au reflux, par exemple, transforme quanti-

(³⁵) J. RIGAUDY et J. M. FARTHOUAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1268.

(³⁶) C. PRÉVOST et OU KIUN HOUO, *C. R.*, 1938, 206, 1661.

tativement l'ester méthanesulfonique (*v b*) en éthyl-9 anthracène (*vii b*). Au contraire, le traitement dans les mêmes conditions de l'ester à reste aromatique (*v c*) ne conduit qu'à 14 p. 100 de benzyl-9 anthracène (*vii c*) ; on recueille en outre 14 p. 100 de dihydro-9,10 anthracène et un produit non cristallisé.

Il est vraisemblable que les hydrocarbures anthracéniques (*vii b*) et (*vii c*) résultent de l'isomérisation des produits normaux de la réaction d'élimination, les alcoylidène-9 dihydro-9,10 anthracènes (*iv b*) et (*iv c*). Comme pour l'alcool primaire, cette aromatisation n'a pas pu être évitée malgré l'influence stabilisante probable due au remplacement d'un hydrogène par un reste méthyle et surtout phényle.

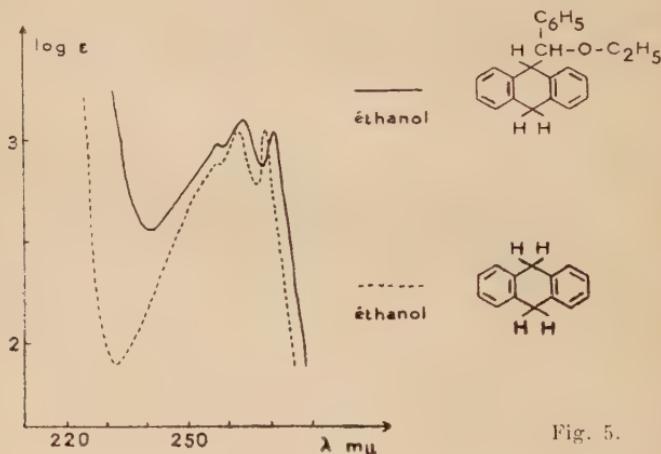


Fig. 5.

Le dihydro-9,10 anthracène qui se forme au cours du traitement de l'ester (*v c*) doit provenir d'une hydrolyse de ce dernier suivie de la coupure de l'alcool secondaire ainsi libéré (voir paragraphe précédent). Quant à la fraction non cristallisée, également isolée dans le cas de l'ester qui porte un phényle (*v c*), on peut supposer qu'elle résulte d'une réaction de Williamson : celle-ci est en effet connue pour être particulièrement aisée avec les dérivés de type benzyllique. Le produit obtenu serait alors formé par l'éther mixte de l'alcool (*ii c*) avec l'alcool iso-amyllique employé comme solvant. La difficulté de sa cristallisation s'expliquerait par le fait qu'il n'est pas constitué par un composé défini puisque l'alcool iso-amyllique utilisé est un mélange d'isomères. Pour démontrer cette hypothèse, une solution d'éthylate de sodium dans l'éthanol a alors été substituée à la potasse iso-amyllique. Dans ces conditions, on isole à partir de l'ester (*v c*) 36 p. 100 de benzyl-9 anthracène (*vii c*) et 52 p. 100 d'un composé nouveau dont l'analyse et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet, d'aspect typiquement dihydroanthracénique (fig. 5), montrent qu'il s'agit bien de l'éther éthylique du phényl dihydro-9,10 anthryl-9 carbinol (*viii c*).

En vue de limiter cette réaction concurrente, on pouvait utiliser une base plus forte que les précédentes, telle que le *t*-butylate de potassium, qui devait favoriser l'élimination aux dépens de la substitution. Brown et Moritani (37) indiquent par exemple que cette base donne très peu de substitution avec les halogénures secondaires et tertiaires. De fait, en soumettant les esters méthanesulfoniques (*v b*) et (*v c*) à l'action du *t*-butylate de potassium au reflux soit du benzène, soit de l'alcool *t*-butylique, on constate qu'il ne se forme plus de produits de substitution. Cependant, quel que soit l'ester de départ, les réactions ne conduisent pas à des composés uniques, mais à des mélanges : à côté des produits résultant de l'élimination normale (*vii*) on isole des dérivés du dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (*vi*) provenant de la réaction d'agrandissement de cycle ainsi que de faibles quantités d'anthraquinone vraisemblablement formée par autoxydation au cours du reflux en milieu alcalin. Comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau I ci-après, l'ensemble des deux hydrocarbures (*vi*) et (*vii*) représente un rendement de 90 à 100 p. 100 mais leurs proportions relatives varient dans de très larges limites avec le solvant utilisé et plus encore avec la nature du reste R porté par l'ester méthanesulfonique de départ.

La formation des dérivés du dibenzocycloheptatriène (*vi*) lorsqu'on substitue le *t*-butylate de potassium aux alcalis alcooliques ordinaires était assez inattendue. D'après ce que l'on sait du mécanisme des réactions, on pouvait supposer que l'augmentation de la force de la base défavoriserait l'apparition du processus monomoléculaire conduisant aux composés à cycle agrandi (*vi*), au bénéfice du mécanisme d'élimination bimoléculaire aboutissant finalement aux hydrocarbures anthracéniques (*vii*), qui paraît vraisemblable dans ces conditions. Bien que des conclusions certaines ne puissent pas être tirées des résultats précédents en l'absence d'une analyse cinétique détaillée, l'interprétation suivante, basée sur des considérations d'ordre stérique, paraît pouvoir être proposée.

Conformément au processus généralement admis pour les éliminations du type bimoléculaire, les hydrocarbures (*vii*) résulteraient d'une attaque nucléophile de la base $\text{R}'\text{O}^-$ sur l'atome d'hydrogène méso de l'ester méthanesulfonique (*v*), suivie de la transposition de l'intermédiaire alcoylidènedihydroanthracénique (*iv*).

Or d'après les conclusions de Beckett et Mulley (38) sur la configuration des dérivés dihydroanthracéniques, il est probable que cet atome

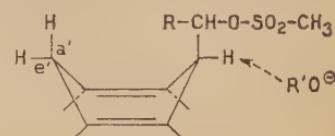
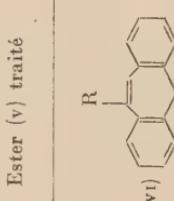


Schéma I.

(37) H. C. BROWN et I. MORITANI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 455.

(38) A. H. BECKETT et B. A. MULLEY, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4159.

TABLEAU I

	EtONa/EtOH		KOH/ <i>i</i> -Am OH		<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH		<i>t</i> -BuOK/C ₆ H ₆	
	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅	R = CH ₃	R = C ₆ H ₅
Ester (v) traité								
					1,5 %	69 %	10 %	89 %
				100 %	14 %	92 %	27 %	80 %
Anthraquinone					6 %		4,5 %	6 %
Autres composés						dihydro-9,10-anthracène 14 %		
				éther (viii) 52 %				

d'hydrogène méso est en position quasi équatoriale e' , stériquement encombrée, tandis que le groupement $R - CH - O - SO_2 - CH_3$ serait en position quasi axiale a' plus dégagée (voir schéma, p. 1467). L'approche d'une base aussi volumineuse que le *t*-butylate de potassium est donc gênée par l'encombrement dû aux noyaux latéraux. Le mécanisme d'élimination normale qui aboutit aux hydrocarbures (vii) se trouve par suite fortement retardé au profit du processus de décomposition monomoléculaire qui conduit aux composés à cycle agrandi par l'intermédiaire de l'ion carbénium (x).

Un effet stérique du même genre ayant pour conséquence de déplacer l'orientation des éliminations bimoléculaires du type Saytzeff vers le type Hofmann a déjà été observé par Brown et ses collaborateurs (39) chez divers bromures aliphatiques. Par exemple, le pourcentage de diméthyl-2,3 butène-1 dans le produit de déshydrohalogénéation du

	CH_3 CH_3	$CH_2 = C - C - CH_3$	EtOK	<i>t</i> -BuOK
$CH_3 - C - C - CH_3$	Br H	↑ ↓	20 p. 100	73 p. 100
		$CH_3 - C = C - CH_3$	80 p. 100	27 p. 100

diméthyl-2,3 bromo-2 butane passe de 20 p. 100 lorsque la réaction est effectuée au moyen d'éthylate de potassium, à 73 p. 100 lorsque l'on utilise le *t*-butylate de potassium. Les auteurs précédents expliquent ces résultats par le fait que l'attaque d'un hydrogène situé en α du carbone porteur de l'halogène est d'autant plus difficile que cet hydrogène est en position plus encombrée et que la base qui attaque est plus volumineuse.

Pour en revenir à l'examen des résultats du traitement des esters méthanesulfoniques (v) par le *t*-butylate de potassium (tableau I), on constate que le pourcentage de réarrangement aboutissant aux dérivés à cycle agrandi (vi) augmente lorsque le substituant passe de $R = H$ (Rdt 0 p. 100, voir chap. 1er) à $R = CH_3$ (Rdt 1,5 à 10 p. 100) et $R = C_6H_5$ (Rdt 69 à 89 p. 100). Ces faits sont vraisemblablement en rapport avec une facilité croissante de formation de l'ion carbénium intermédiaire (x) par suite d'une augmentation de son énergie de résonance.

Quant à l'influence du solvant qui se traduit par une augmentation du pourcentage d'extension de cycle lorsque l'on remplace l'alcool *t*-butylique par le benzène (tableau I), elle paraît à première vue surprenante puisque la diminution de polarité du solvant est connue pour

(39) H. C. BROWN, I. MORITANI et Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2193.

défavoriser les processus monomoléculaires (40). Les résultats observés peuvent se justifier par le fait que le *t*-butylate de potassium étant beaucoup moins soluble dans le benzène que dans l'alcool *t*-butylique, le mécanisme d'élimination bimoléculaire, dont la vitesse dépend de la concentration de la base, se trouve défavorisé lorsque l'on substitue le premier solvant au second. Par suite, le processus monomoléculaire concurrent, dont la vitesse est indépendante de la concentration de la base, prend une importance relative plus grande.

Partie expérimentale.

1) Les dihydro-9,10 anthryl-9 carbinols secondaires (II b) et (II c).

(α -hydroxyéthyl)-9 dihydro-9,10 anthracène (II b). — 10 g de dihydro-9,10 anthracène et 6 cm³ de chlorure d'acétyle sont condensés au sein du sulfure de carbone en présence de 8 g de chlorure d'aluminium anhydre selon la technique décrite par May et Mosettig (27). On obtient une huile (8,6 g) que l'on dissout dans 100 cm³ d'éther anhydre puis on ajoute peu à peu 4 g d'hydrure de lithium-aluminium en poudre (environ 20 fois la quantité théorique). Après 1/2 heure d'agitation, l'excès de réactif est prudemment détruit au moyen d'éther humide puis d'eau. On acidifie par ClH, décante, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le solvant. L'huile ainsi obtenue cristallise par grattage avec quelques gouttes de méthanol. On reprend par 8 cm³ de ce solvant en refroidissant dans le mélange glace-sel, essore et lave avec 2 fois 2 cm³ de méthanol à 0°. On recueille 2,5 g de cristaux incolores d'alcool (II b) à l'état brut, F_{inst.} = 88°-89° (Rdt 20 p. 100 par rapport au dihydroanthracène). Après recristallisation dans l'éthanol en refroidissant la solution dans la glace, l'alcool (II b) se présente sous forme de prismes massifs incolores, F_{inst.} = 90°-91° [F = 89,5°-90,5° d'après (27)]. Par concentration des liqueurs mères initiales on isole un deuxième jet qui, après purification, donne 0,78 g (Rdt 6,4 p. 100) de produit F_{inst.} = 88°-90°.

(α -hydroxybenzyl)-9 dihydro-9,10 anthracène (II c). — Cet alcool a été préparé par hydrogénéation catalytique du benzoyl-9 dihydro-9,10 anthracène (I c) en présence de nickel de Raney selon Horeau et Jacques (28). Aiguilles incolores, F_{inst.} = 153°-154° [F = 156°-157° d'après (28)]. Le point de fusion n'est pas modifié par recristallisations successives dans l'éthanol ou par chromatographie sur alumine.

Acétates des alcools (II b) et (II c). — A une solution de 0,1 g d'alcool portant un reste phényle (II c) dans 10 cm³ d'acide acétique, on ajoute

(40) J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*. Masson et C^{ie}, Paris, 1957, 498.

peu à peu 1 g ($0,55 \text{ cm}^3$) d'acide sulfurique concentré. Après 46 heures d'abandon, on reprend à l'eau, extrait le précipité à l'éther, neutralise par du carbonate de sodium, sèche sur SO_4Na_2 et chasse le solvant. On obtient 0,11 g (Rdt 100 p. 100) d'acétate de l'alcool (II c) que l'on recristallise dans l'éthanol : aiguilles feutrées incolores, $F_{\text{inst.}} = 159^\circ\text{-}160^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Calc. p. 100 : C, 84,12 ; H, 6,14. — Tr. : C, 83,99 ; H, 6,25.

Par reflux dans la potasse méthylique M cet acétate redonne l'alcool de départ (II c).

Un traitement identique effectué sur 0,1 g d'alcool portant un reste méthyle (II b) conduit à 0,12 g (Rdt 100 p. 100 pour l'acétate) d'huile qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser. Après une minute de reflux dans la potasse méthylique M, cette huile redonne l'alcool de départ (II b).

Méthanesulfonates (v b) et (v c). — A une solution refroidie dans la glace de 0,5 g d'alcool portant un reste méthyle (II b) dans 2 cm^3 de pyridine, on ajoute 0,25 cm^3 de chlorure de méthanesulfonyle (1,5 fois la quantité théorique) puis abandonne 1/2 heure à température ambiante. On observe la formation de cristaux nacrés incolores de chlorure de pyridinium. Après avoir repris par l'eau et extrait à l'éther, on lave avec ClH dilué pour éliminer la pyridine puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium pour éliminer l'excès de chlorure d'acide. On chasse le solvant et obtient 0,67 g (Rdt 100 p. 100) de méthanesulfonate (v b) que l'on recristallise dans 2 cm^3 de méthanol en refroidissant la solution dans la glace : cristaux incolores, $F_{\text{inst.}} = 91^\circ\text{-}92^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: Calc. p. 100 : C, 67,52 ; H, 6,00 ; S, 10,60. — Tr. : C, 67,30 ; H, 6,20 ; S, 10,51.

En traitant 0,5 g d'alcool à reste phényle (II c) selon une technique semblable, on obtient 0,62 g (Rdt 98 p. 100) de méthanesulfonate (v c) que l'on recristallise dans le mélange oxyde d'isopropyle 80 p. 100-dioxane 20 p. 100 : cristaux incolores, $F_{\text{inst.}} = 163^\circ\text{-}164^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$: Calc. p. 100 : C, 72,50 ; H, 5,53 ; S, 8,80. — Tr. : C, 72,73 ; H, 5,64 ; S, 8,77.

2) Déshydratation en milieu acide.

Action de ZnCl_2 ou SO_4KH sur les alcools (II b) et (II c). — Le mélange de l'alcool (II) avec 3 à 4 fois son volume de déshydratant fraîchement fondu et pulvérisé est placé au fond d'un tube à essais en verre Pyrex ; on le plonge alors pendant 10 minutes dans un bain d'huile à $150^\circ\text{-}170^\circ$. L'alcool fond et forme avec le déshydratant une pâte que l'on remue de temps en temps avec un agitateur. Après refroidissement, on reprend à l'eau, ajoute ClH jusqu'à dissolution de

l'hydroxyde de zinc, extrait à l'éther, sèche sur SO_4Na_2 et chasse le solvant. On obtient ainsi un produit brut *A* généralement non cristallisé.

a) Cas de l'alcool portant un reste méthyle (II b). — Les meilleurs résultats sont obtenus avec ZnCl_2 en opérant à 150° . Le produit brut *A* est purifié par chromatographie sur alumine séchée 45 minutes à 150° . L'élution au cyclohexane d'une zone incolore et non fluorescente fournit le méthyl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI b) (Rdt 98-99 p. 100) que l'on recristallise dans le méthanol en refroidissant la solution dans la glace : cristaux incolores, $F_{\text{tube}} = 56^\circ\text{-}57^\circ$ [liquide d'après (30)] ; pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique préparé à partir de la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI) (voir plus loin).

Anal. : $C_{16}\text{H}_{14}$: Calc. p. 100 : C, 93,16 ; H, 6,84. — Tr. : C, 93,32 ; H, 6,64.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 2), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu (\log \epsilon) : 274 (4,15)$; $\lambda_{\text{min.}} \text{m}\mu (\log \epsilon) : 241 (3,66)$.

Par élution au benzène on recueille 1 à 2 p. 100 d'anthracène.

b) Cas de l'alcool portant un reste phényle (II c). — 0,5 g d'alcool (II c) sont traités par ZnCl_2 à 170° dans les conditions décrites ci-dessus. L'huile brute *A* est reprise par 4 cm³ de méthanol à l'ébullition. Après quelques minutes, il se forme un solide incolore. On le sépare par centrifugation à chaud du liquide mère *B* et on le recristallise dans l'acétate d'éthyle ce qui donne 0,073 g (Rdt 15 p. 100) d'éther (III c) : $F_{\text{inst.}} = 209^\circ$.

Après avoir chassé le méthanol du liquide mère *B*, on soumet le produit obtenu à la chromatographie sur alumine séchée 2 heures à 150° . L'élution au cyclohexane fournit 0,2 g (Rdt 42 p. 100) de phényl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VI c) tandis que l'élution au cyclohexane à 10 p. 100 de benzène donne 0,075 g (Rdt 16 p. 100) de benzyl-9 anthracène (VII c) ; la forte fluorescence bleue de ce dernier en lumière ultraviolette permet de le repérer facilement sur la colonne. Enfin l'élution au cyclohexane à 25 p. 100 de benzène fournit une autre portion (0,014 g ; Rdt 3 p. 100) d'éther (III c) dont le rendement global est ainsi de 18 p. 100.

L'utilisation de SO_4KH à 170° pendant 10 minutes à la place de ZnCl_2 donne des résultats semblables avec toutefois une augmentation du rendement en benzyl-9 anthracène (Rdt 30 p. 100). Si l'on maintient le chauffage à 170° pendant 1/2 heure au lieu de 10 minutes, les résultats sont peu modifiés dans le cas de ZnCl_2 (le rendement en phényl-dibenzo-cycloheptatriène passe même à 55 p. 100) mais le produit est complètement résinifié dans le cas de SO_4KH .

ÉTHER-OXYDE DE L'(α-HYDROXYBENZYL)-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRA-CÈNE (III c). — Prismes massifs incolores (acétate d'éthyle), $F_{\text{inst.}} = 209^\circ$.

Anal. : C₄₂H₃₄O : Calc. p. 100 : C, 90,94 ; H, 6,18 ; H_{mob.}, 0. — Tr. : C, 90,84 ; H, 6,39 ; H_{mob.}, 0.

Spectre U. V. (chloroforme) (fig. 4), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu (\log \epsilon)$: 366 (3,37) ; 372 (3,28).

Masse moléculaire : Calc. : 554,69 ; tr. : 520 (cryométrie dans le camphre selon la méthode de Rast).

Peu soluble dans l'éthanol et l'éther, assez soluble dans le chloroforme et le benzène. Sublime à 200° sous 0,1 mm. Reste inaltéré par reflux dans la potasse méthylique M, par action de l'acide sulfurique concentré à température ambiante ou de l'acide sulfurique dilué au tiers à 120° ; dans SO₄H₂ concentré à chaud, on observe une coloration vert foncé analogue à celle qui est donnée par le benzyl-9 anthracène ou par l'alcool de départ (II c).

PHÉNYL-4 DIBENZO-2.3-6.7 CYCLOHEPTATRIÈNE (VI c). — Cristaux incolores (éthanol), F_{inst.} = 117° [F = 107° d'après (30)] ; pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique préparé à partir de la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI) (voir plus loin).

Anal. : C₂₁H₁₆ : Calc. p. 100 : C, 93,99 ; H, 6,01. — Tr. : C, 94,14 ; H, 6,21.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 3), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu (\log \epsilon)$: 294 (4,26) ; $\lambda_{\text{min.}} \text{m}\mu (\log \epsilon)$: 257 (3,84).

Action de l'acide acétique sur les méthanesulfonates (v b) et (v c).

— a) Cas de l'ester portant un reste méthyle (v b). — Une solution de 0,1 g de méthanesulfonate (v b) dans 2 cm³ d'acide acétique est portée au reflux pendant 3 heures. On reprend à l'eau, extrait le précipité formé à l'éther, neutralise l'acide par CO₃Na₂, séche et chasse le solvant. On obtient 0,075 g de cristaux résineux que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée une heure à 150°. Par élution au cyclohexane on isole 0,057 g (Rdt 83 p. 100) de méthyl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène brut (F = 54°) ne présentant pas de dépression avec le produit purifié (F_{tube} = 56°-57°) précédemment obtenu par action de ZnCl₂ sur l'alcool (II b). L'élution à l'éther donne 0,013 g d'huile incristallisable et l'élution à l'éthanol fournit 0,003 g d'alcool (II b) fortement résineux.

b) Cas de l'ester portant un reste phényle (v c). — Par reflux dans l'acide acétique selon une technique identique à celle qui est décrite ci-dessus, le méthanesulfonate (v c) conduit, avec un rendement sensiblement quantitatif, à des cristaux bruts d'acétate de l'alcool (II c) que l'on purifie par recristallisation dans l'éthanol ; F_{inst.} = 159°-160°.

Action des organo-métalliques sur la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI). — a) Action de l'iodure de méthyl-magnésium. — Une solution de 0,1 g de dibenzo-2.3-6.7 cycloheptadiénone-4 (XI) (41), dans 5 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à 10 cm³ d'iodure de méthyl-magnésium 0,5 M. Après 3 heures d'abandon, on traite de

la manière habituelle et obtient 0,108 g d'huile incristallisable A. On la dissout dans 10 cm³ d'acide acétique puis ajoute goutte à goutte 1 g (0,55 cm³) d'acide sulfurique concentré. On abandonne deux jours, reprend à l'eau, extrait à l'éther, neutralise l'acide par CO₃Na₂, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,088 g de cristaux résineux que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 150°. L'élution au cyclohexane fournit 0,063 g (Rdt 63 p. 100) de méthyl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (vi b); après une recristallisation dans le méthanol en refroidissant la solution dans la glace, cet échantillon se présente en cristaux incolores, F_{tube} = 55°-56°, ne dépressionnant pas en mélange avec le produit purifié, F_{tube} = 56°-57°, obtenu par action de ZnCl₂ sur l'alcool (ii b). L'élution à l'éther, puis au méthanol, ne donne que des produits résinifiés.

Le traitement de l'huile A par le chlorhydrate de semi-carbazide permet de caractériser, à l'état de semi-carbazone (41), 20 p. 100 de cétone de départ (xi).

b) Action du phényl-lithium. — En suivant un mode opératoire en tous points semblable au précédent, on obtient finalement, avec un rendement de 27 p. 100, le phényl-4 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (vi c), F_{inst.} = 117°, ne dépressionnant pas en mélange avec le produit obtenu par action de ZnCl₂ sur l'alcool (ii c). On caractérise, sous forme de semi-carbazone, 30 p. 100 de cétone de départ.

3) Coupure des alcools secondaires en milieu alcalin.

Cas de l'alcool portant un reste méthyle (ii b). — Une solution de 0,2 g de cet alcool (ii b) dans 5 cm³ de potasse iso-amylque M est portée au reflux pendant 1/2 heure sous un léger courant d'azote. On fait barboter les gaz dans une solution de 0,3 g de dimédone dans 15 cm³ d'éthanol aqueux à 50 p. 100 contenant une goutte de pipéridine. On n'observe aucun précipité et par concentration de la solution de dimédone, on ne recueille que le réactif de départ. La phase iso-amylque est reprise à l'éther. On lave à l'eau, sèche et chasse les solvants. On obtient ainsi des cristaux incolores légèrement résineux que l'on purifie par deux lavages au méthanol ce qui donne 0,14 g (Rdt 85 p. 100) de dihydro-9,10 anthracène, F_{inst.} = 107° (pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique).

En vue de caractériser l'acétaldéhyde, un autre essai a été fait en chauffant à 150° pendant 1/2 heure sous un léger courant d'azote, un mélange de 0,2 g d'alcool (ii b) et de 2 fois son volume de potasse solide pulvérisée. On fait barboter les gaz dans une solution saturée de dinitro-2.4 phénylhydrazine dans CHI 2N mais, là encore, on n'observe

(41) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, Bull. Soc. Chim., 1959, 638.

aucun précipité. Le contenu du tube réactionnel, après reprise à l'eau et extraction à l'éther, fournit 0,16 g (Rdt 98 p. 100) de dihydro-9,10-anthracène brut.

Cas de l'alcool portant un reste phényle (II c). — Une solution de 0,15 g de cet alcool (II c) dans 3 cm³ de potasse iso-amylque M est portée au reflux pendant 15 minutes. Après reprise à l'eau et extraction à l'éther, on a une phase alcaline aqueuse A et une phase éthérée B.

La phase A, acidifiée par ClH, donne un léger louche que l'on extrait à l'éther. On lave cet éther avec de la soude normale, décante, réacidifie avec ClH la solution alcaline et extrait de nouveau à l'éther (cette double extraction a pour but de mieux éliminer les dernières traces d'alcool iso-amylque de la partie organique acide). Après avoir chassé le solvant, on obtient 0,01 g de cristaux résineux. On les purifie par sublimation à 120° sous 0,1 mm puis lavage à l'éther de pétrole 30°-60°. On isole ainsi 0,005 g de cristaux incolores d'acide benzoïque, F_{inst.} = 122°, ne dépressionnant pas en mélange avec un échantillon authentique.

La phase B fournit, après avoir chassé les solvants et lavé le produit brut obtenu avec du méthanol, 0,08 g de cristaux incolores de dihydro-9,10 anthracène, F_{inst.} = 107° (Rdt 85 p. 100). Si l'on purifie le produit brut par chromatographie sur alumine au lieu de le laver au méthanol, on isole le dihydro-9,10 anthracène avec un rendement de 94 p. 100 et, de plus, on caractérise par l'épreuve du point de fusion en mélange, la présence de traces de benzyl-9 anthracène (VII c) (Rdt inférieur à 1 p. 100).

4) Déshydratation indirecte en milieu alcalin.

La technique est sensiblement la même quels que soient l'ester méthanesulfonique de départ (V b ou V c) et le réactif alcalin utilisés (potasse iso-amylque, éthylate de sodium dans l'alcool éthylique, t-butylate de potassium soit dans l'alcool t-butylque soit dans le benzène). On indiquera donc une technique type suivie des caractéristiques des principaux produits obtenus (voir tableau I).

Les alcoolates alcooliques utilisés sont préparés au moment de l'emploi en faisant réagir sur l'alcool convenable une quantité de métal alcalin telle que l'on obtienne finalement une solution sensiblement moléculaire d'alcoolate. Lorsque l'on utilise le benzène comme milieu réactionnel, on opère d'abord comme précédemment puis on chasse complètement l'excès d'alcool sous vide ; la masse blanche d'alcoolate est alors reprise par du benzène anhydre dans lequel elle reste, au moins partiellement, en suspension.

On ajoute 0,2 g d'ester méthanesulfonique (V) à 10 cm³ de réactif alcalin préalablement portés à l'ébullition. La dissolution est rapide puis il apparaît généralement une masse gélatineuse et la solution

présente une forte fluorescence bleue. Après 20 minutes de reflux, on reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 et chasse les solvants. On obtient ainsi un produit brut, plus ou moins bien cristallisé selon le cas, que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 45 minutes à 150°. L'élution au cyclohexane permet d'isoler les composés à cycle agrandi (vi). On sépare également avec ce solvant, l'éther éthylique (viii c) de l'alcool portant un reste phényle et le dihydro-9,10 anthracène. Les hydrocarbures anthracéniques (vii), facilement repérables grâce à leur intense fluorescence bleue en lumière ultraviolette, sont recueillis par élution avec le mélange cyclohexane-benzène à 50 p. 100. L'élution à l'éther fournit généralement de faibles quantités d'anthraquinone.

(α -ÉTHOXYBENZYL)-9 DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNE (viii c). — Prismes massifs incolores (éthanol), $F_{\text{tube}} = 78^\circ$ - 79° .

Anal. : $C_{23}H_{22}O$: Calc. p. 100 : C, 87,86 ; H, 7,05. — Tr. : C, 87,6 ; H, 7,1.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 5), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) : 258 (3,0) ; 264 (3,1) ; 271 (3,04).

ÉTHYL-9 ANTHRACÈNE (vii b). — Cristaux incolores (méthanol), $F_{\text{tube}} = 59^\circ$ [$F = 59^\circ$ d'après (42) ; $F = 60^\circ$ - 61° d'après (43)].

Anal. : $C_{16}H_{14}$: Calc. p. 100 : C, 93,16 ; H, 6,84. — Tr. : C, 93,40 ; H, 6,83.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (éthanol) est semblable à celui qui a déjà été publié (44). Composé d'addition avec l'acide picrique : prismes allongés rouge foncé, $F_{\text{inst.}} = 120^\circ$ [$F = 120^\circ$ d'après (43)].

BENZYL-9 ANTHRACÈNE (vii c). — Cristaux incolores (éthanol), $F_{\text{inst.}} = 132,5^\circ$ - 133° [$F = 133^\circ$ d'après (45)].

Anal. : $C_{21}H_{16}$: Calc. p. 100 : C, 93,99 ; H, 6,01. — Tr. : C, 93,83 ; H, 6,01.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (éthanol) est semblable à celui qui a déjà été publié (46). Halochromie vert foncé dans SO_4H_2 concentré (45).

Les caractéristiques des composés à cycle agrandi (vi) ont déjà été données au paragraphe 2.

(42) F. KROLLPFEIFFER et F. BRANSHEID, *Ber.*, 1923, **56**, 1618.

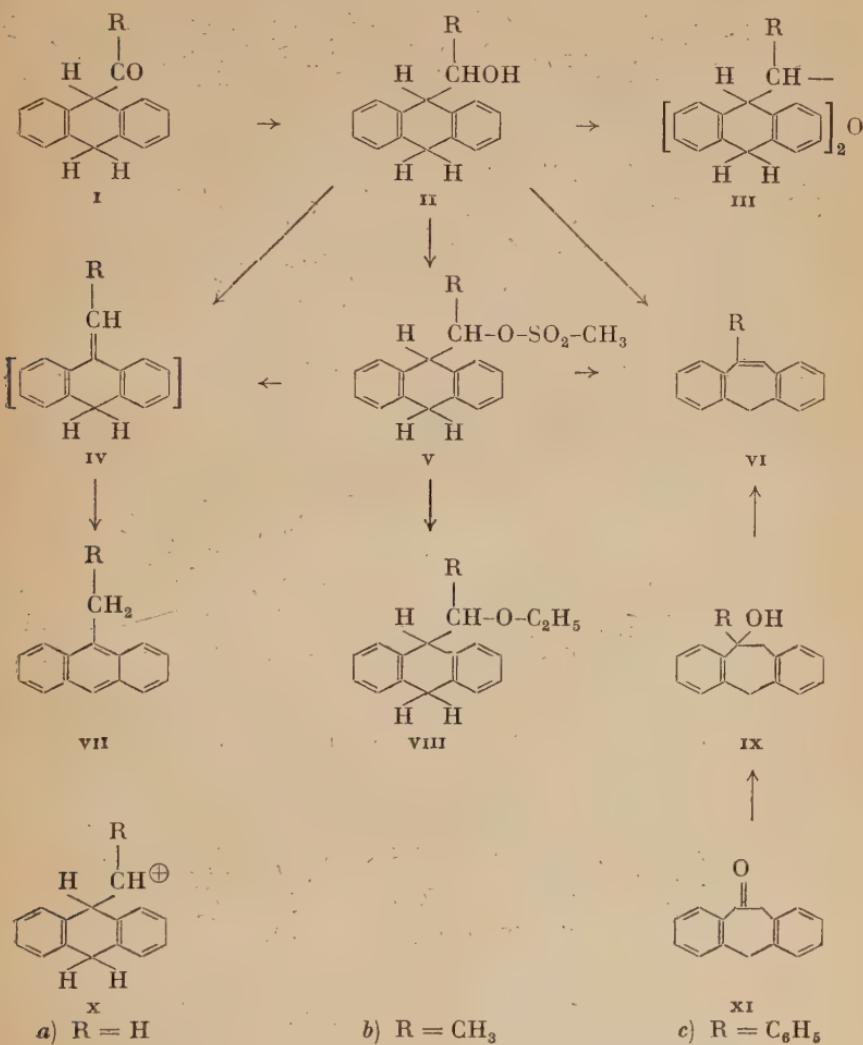
(43) LIEBERMANN, *Ann.*, 1882, **212**, 109.

(44) A. WILLEMART, *C. R.*, 1937, **205**, 866.

(45) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2166.

(46) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et T. E. ELLISON, *J. Chem. Soc.*, 1928, 885.

FORMULES DU CHAPITRE II



CHAPITRE III

Déshydratation des bis-(hydroxyméthyl)-9,10-dihydro-9,10 anthracènes cis et trans.

Étant donné les résultats obtenus au cours de la déshydratation des monoalcools mésodihydroanthracéniques, exposés dans les deux chapitres précédents, il y avait intérêt à étendre cette étude aux dial-

cools de la même série ; le cas des dialcools primaires de structure *cis* (ii) ou *trans* (xi) sera examiné dans le présent chapitre.

Après un premier paragraphe consacré à la préparation de ces dialcools, on traitera de leur déshydratation en milieu acide. On pouvait en effet se demander si la transposition avec agrandissement de cycle, observée dans ces conditions avec les monoalcools primaires et secondaires, serait ici simple ou double ; la seconde possibilité devait alors permettre d'accéder par une voie nouvelle à la série du dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (x).

Dans un troisième paragraphe, on exposera les résultats obtenus au cours du traitement des dialcools primaires ou de leurs diesters méthanesulfoniques par des réactifs alcalins. Là encore, la possibilité d'une élimination simple ou double était à envisager et, de fait, c'est l'une ou l'autre de ces deux réactions qui devient prépondérante selon les conditions (*).

1) Les dialcools mésodihydroanthracéniques primaires *cis* (ii) et *trans* (xi).

Ces dialcools (ii) et (xi), non encore décrits lorsque ce travail a été entrepris, ont été préparés par réduction des diesters méthyliques des diacides mésodihydroanthracéniques correspondants (vi) et (xv) au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium. Ces réactions peuvent s'effectuer dans l'éther anhydre mais, en raison de la faible solubilité des produits de départ dans ce solvant, il est avantageux de l'utiliser mélangé avec du tétrahydrofurane. Toutefois, en présence de ce dernier, l'excès d'hydrure de lithium-aluminium provoque une altération du dialeool *trans* tandis que son isomère *cis* reste inchangé. Il est par suite nécessaire d'opérer très rapidement lors de la réduction du diester *trans*, sinon le rendement en dialcool correspondant diminue jusqu'à s'annuler au profit d'une fraction non cristallisée et fluorescente qui n'a pas été étudiée.

Peu après la publication de ces résultats (47), Beckett et Lingard (49) ont décrit la préparation du dialeool *cis* (ii) par la même méthode mais ils n'ont pas obtenu son isomère *trans*. Or, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre des effets d'encombrement stérique (38), je n'ai pas observé de différence notable entre la facilité de réduction du diester *cis*, chez lequel les deux groupements carbométhoxyles sont en position quasi axiale dégagée, et celle de son isomère *trans*,

(*) L'essentiel des résultats a déjà été publié dans deux notes aux *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* (47), (48).

(47) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C. R.*, 1959, **248**, 1243.

(48) P. TARDIEU, *C. R.*, 1959, **248**, 2885.

(49) A. H. BECKETT et R. G. LINGARD, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2409.

chez lequel l'un de ces deux groupements est en position quasi équatoriale encombrée.

La réduction par l'hydrure de lithium-aluminium des diacides libres (v) et (xv), qui devait normalement aboutir aux dialcools correspondants (ii) et (xi), s'est révélée beaucoup moins avantageuse que celle de leurs diesters méthyliques ; en effet, à température ordinaire, la réaction est incomplète et fournit déjà des produits très résineux. Enfin, le dialcool cis (ii) a été également obtenu en réduisant, toujours par LiAlH_4 , l'anhydride interne (i) du diacide correspondant ; là encore, le rendement en dialcool pur est diminué par suite d'une légère résinification.

Il est à noter que la température de fusion du dialcool cis ($F_{\text{inst.}} = 165^\circ$) est supérieure à celle de son isomère trans ($F_{\text{inst.}} = 106^\circ\text{-}107^\circ$) alors que dans la série du dihydroanthracène c'est généralement l'inverse qui se produit lorsque les substituants en 9 et 10 sont identiques, ainsi que l'ont fait remarquer Beckett et Mulley (38). Au contraire, l'accord avec cette constatation est rétabli en ce qui concerne les diesters méthanesulfoniques : diester cis (iii), $F_{\text{inst.}} = 132^\circ$; diester trans (xii), $F_{\text{inst.}} = 165^\circ$.

Plusieurs critères permettent de justifier l'attribution de la structure cis ou trans à chacun des dialcools résultant respectivement de la réduction des diesters méthyliques cis (vi) ou trans (xv).

On remarquera tout d'abord que la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium de chacun de ces diesters aboutit, non pas à un mélange, mais à un seul dialcool avec un rendement de 90 à 100 p. 100 ; ceci rend peu probable une isomérisation qui devrait alors être croisée et sensiblement quantitative dans chaque sens.

D'autre part, les réactions effectuées au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium sont connues pour être généralement stéréospécifiques. Noyce et Denney (50), par exemple, ont montré que la réduction par ce réactif d'un groupe carbonyle ou carboxyle voisin d'un centre d'asymétrie se fait avec rétention de la configuration.

Enfin, on peut signaler une observation que La Lau (51) a tirée de la comparaison des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de plusieurs paires d'isomères cis-trans dans la série du dihydroanthracène : le minimum d'absorption situé dans la région 230-250 $\text{m}\mu$ se trouve en général à une longueur d'onde plus courte et présente une plus faible absorption moléculaire chez le dérivé cis que chez son isomère trans. Dans le cas présent, bien que les écarts soient très faibles, c'est effectivement ce que l'on observe si l'on compare les spectres des dialcools cis (ii) et trans (xi) (fig. 6) ainsi que ceux de leurs diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii) (fig. 7).

(50) D. S. NOYCE et D. B. DENNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5743.

(51) C. LA LAU, *Rec. Trav. Chim.*, 1954, **73**, 931.

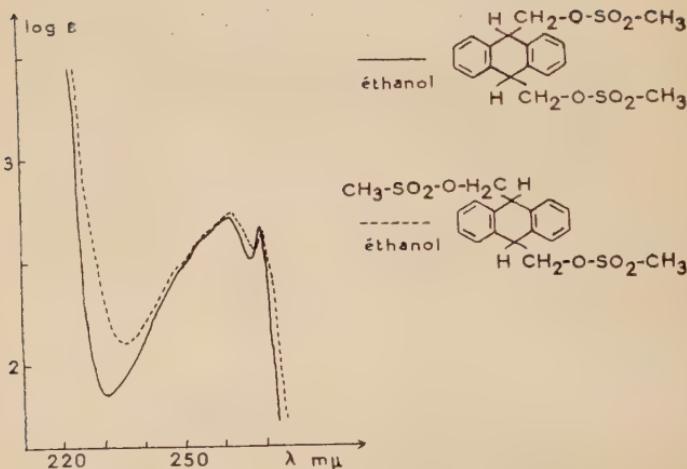
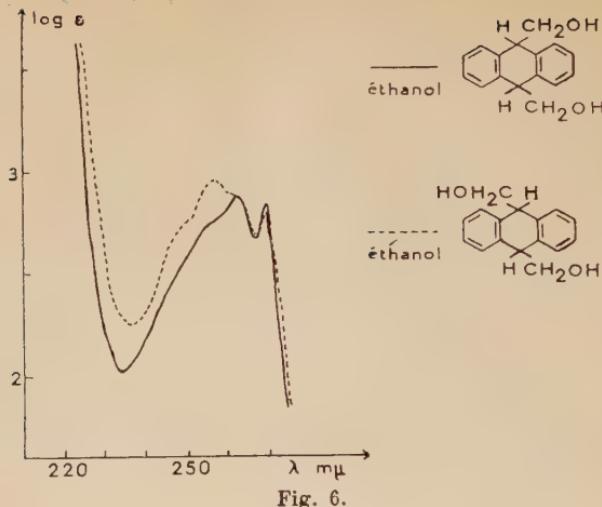


Fig. 7.

2) Déshydratation en milieu acide.

Lorsqu'on chauffe les dialcools cis (ii) ou trans (xi) avec du chlorure de zinc fraîchement fondu et pulvérisé, on retrouve principalement le produit de départ si l'on opère à 150° - 160° tandis que l'on obtient des mélanges résineux complexes si l'on élève la température jusqu'à 170° - 175° . En conduisant la réaction en tube scellé en présence de benzène à 150° - 160° , on ne caractérise plus, dans le cas de l'isomère cis, de dialcool (ii) inaltéré mais, là encore, on observe une importante résinification. Toutefois, la chromatographie sur alumine permet d'isoler une faible quantité (Rdt 15 p. 100) d'un nouvel alcool, l'hydroxy-

méthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (vii), dont la structure sera justifiée plus loin. Comme dans le cas du monoalcool primaire, la déshydratation des dialcools en milieu acide est donc susceptible de s'accompagner d'une transposition avec agrandissement de cycle, tout au moins en ce qui concerne l'une des deux fonctions. Cependant, étant donné la résinification importante observée dans les conditions précédentes, cette étude n'a pas été poursuivie sur les dialcools eux-mêmes ; la solvolysé dans l'acide acétique de leurs diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii) a alors été entreprise, ces deux types de réaction ayant précédemment conduit aux mêmes résultats (voir chap. I^e).

Par reflux prolongé dans l'acide acétique, le diester méthanesulfonique *cis* (iii) donne un mélange duquel on peut séparer par chromatographie sur alumine, 60 p. 100 d'alcool à cycle central heptagonal (vii), 28 p. 100 d'un composé non cristallisé qui est vraisemblablement l'acétate (ix) de cet alcool car il le redonne par hydrolyse alcaline et 4 p. 100 de dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (x). Ce dernier, déjà décrit (⁵²) (⁵³) (⁵⁴), a été identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon authentique aimablement fourni par le Professeur Cope. La double élimination avec double transposition du type Wagner-Meerwein aboutissant à l'hydrocarbure (x) est donc possible mais elle est beaucoup moins favorisée que la monoréaction ; la deuxième fonction ester-sulfonique réagit alors essentiellement par solvolysé, ce qui conduit à l'alcool à cycle central heptagonal (vii) et à son acétate (ix). Il faut en outre remarquer que, dans le mélange réactionnel, il n'a pas pu être mis en évidence de méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (xvi), correspondant à une élimination sans transposition de cette deuxième fonction ester sulfonique.

La prépondérance très large des dérivés du dibenzocycloheptatriène sur le dibenzocyclooctatétrène semble être l'indice d'une stabilité plus grande de la première structure par rapport à la seconde. Ces résultats sont à rapprocher de l'observation de Cope et Fenton (^{53 b}) selon laquelle la débromhydratation du dibromo-3.7 dibenzo-1.2-5.6 cyclooctadiène (xvii) par l' α -picoline s'accompagne d'une régression de cycle aboutissant au méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (xvi) au lieu de conduire au produit d'élimination normale, le dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène (x).

L'orientation de l'élimination subie par le diester méthanesulfonique *cis* (iii) reste la même que précédemment lorsque l'on opère au reflux de l'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique concentré c'est-à-dire que l'on observe principalement une monotransposition. Cependant, à côté de l'alcool (vii) (Rdt 36 p. 100), on isole alors le

(⁵²) L. F. FIESER et M. M. PÉCHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2577.

(⁵³) A. C. COPE et S. W. FENTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, a) 1668, b) 1673.

(⁵⁴) G. WITTIG, H. TENHAEFF, W. SCHÖCH et G. KOENIG, *Ann.*, 1951, **572**, 1.

chlorure correspondant, le chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (viii) (Rdt 45 p. 100). Ce dernier devient le produit principal (Rdt 92 p. 100) si l'on effectue la réaction en tube scellé à 130°. Il est probable que le chlorure (viii) résulte essentiellement d'une substitution directe du groupe méthanesulfonique par le chlore plutôt que d'une attaque de l'alcool (vii) préalablement formé. En effet, si l'on traite cet alcool dans les conditions précédentes (acide acétique chlorhydrique à 130° en tube scellé) on n'obtient que 11 p. 100 de dérivé chloré (viii), le reste étant constitué d'alcool de départ (44 p. 100) et de son acétate (ix), non cristallisé (45 p. 100). Une telle résistance à la substitution de l'oxhydrile par le chlore n'est d'ailleurs pas surprenante de la part d'un alcool primaire.

Dans toutes les réactions précédentes, si l'on remplace le diester méthanesulfonique cis (iii) par son isomère trans (xii), les résultats obtenus sont semblables : on recueille des mélanges dans lesquels les composés à cycle central heptagonal prédominent très largement par rapport au dibenzocyclooctatétrène.

La structure des produits résultant d'une monotransposition, l'alcool (vii) et son chlorure (viii), a été confirmée par leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 8) qui, à un très faible effet batho-

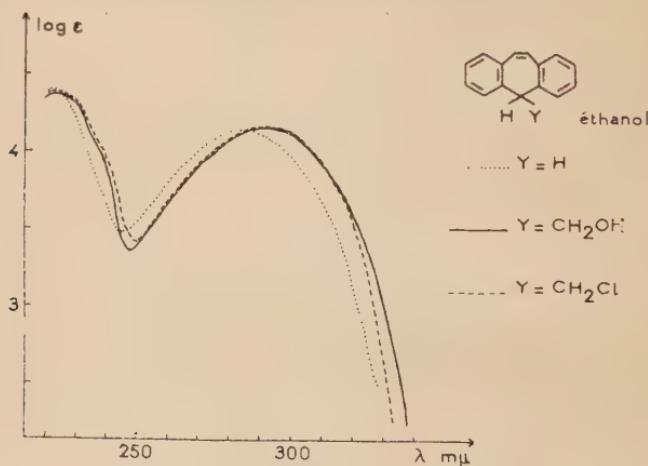
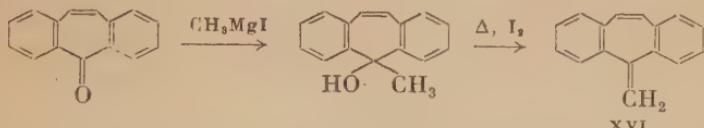


Fig. 8.

chrome près, sont sensiblement identiques à celui du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène. D'autre part, le passage de l'alcool (vii) au chlorure (viii) s'effectue facilement par action du chlorure de thionyle dans la pyridine.

Il faut enfin signaler qu'une réaction d'élimination normale sans transposition se produit lorsque l'on traite le chlorure (viii) par les alcalis alcooliques ; elle exige toutefois des conditions assez rudes

comme on pouvait s'y attendre de la part d'un chlorure primaire. C'est ainsi que la potasse éthylique à 135° en tube scellé transforme quantitativement le chlorure (viii) en méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (xvi). Cet hydrocarbure a été identifié par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet, qui est identique à celui qui a été publié par Bergmann et ses collaborateurs (55), et par l'épreuve du point de fusion en mélange avec un échantillon authentique. Ce dernier a été préparé, selon Cope et Fenton (53 b), par action de l'iodeur de méthyl-



magnésium sur la dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriénone-I suivie de la déshydratation de l'alcool obtenu par chauffage avec de l'iode.

L'agrandissement du cycle médian, sous l'action d'agents à caractère acide, apparaît donc comme une réaction assez générale des alcools mésodihydroanthracéniques primaires ou secondaires et de leurs esters sulfoniques ; elle offre en particulier une voie d'accès nouvelle vers certains dérivés du dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène.

3) Déshydratation en milieu alcalin.

Les réactions s'orientent suivant deux voies distinctes selon que l'on soumet à l'action des réactifs alcalins les dialcools eux-mêmes ou leurs diesters méthanesulfoniques.

A) Cas des dialcools libres (ii) et (xi). — Le chauffage du dialcool *cis* (ii) au reflux de la potasse iso-amylique ne permet pas d'isoler le produit normal de double déshydratation, le bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxiii). Après 10 minutes de traitement, on obtient un mélange contenant principalement un nouvel alcool, le méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (xix) (Rdt 80 p. 100), à côté de 15 p. 100 d'alcool de départ et de quelques centièmes d'un produit jaune infusible. Ce dernier résulte vraisemblablement d'une polymérisation du composé bis-méthylénique (xxiii), inévitable à chaud ainsi qu'en le verra dans la deuxième partie de ce paragraphe.

Il est probable qu'il se produit tout d'abord une monodéshydratation aboutissant à un intermédiaire mésométhylénique (xviii), lequel, plutôt que de se déhydrater une seconde fois pour aboutir au composé bis-méthylénique (xxiii), se réarrange en alcool de structure anthracénique (xix). Cette migration transannulaire d'hydrogène n'a pas pu

(55) E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSBERG, D. LIVIE, M. MAYOT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 684.

être évitée ; elle confirme, une fois de plus, que dans la série de l'anthracène, l'équilibre de tautométrie méthylacène-méthylènedihydroacène est généralement déplacé vers la forme aromatique.

Si l'on prolonge l'action de la potasse iso-amylque au reflux sur le dialcool cis (II) pour avoir une transformation totale on n'isole plus l'alcool anthracénique (XIX) car il doit se trouver éthérifié dans le milieu ; toutefois, l'alcool iso-amylque utilisé étant un mélange d'isomères, on n'obtient pas de composé défini. L'hypothèse de l'éthérification a cependant été confirmée en traitant le dialcool cis par la potasse éthylique à 135° en tube scellé : dans ces conditions il se forme bien un éther, le méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (XXI). Le même éther se forme également par action des acides sur une solution de l'alcool anthracénique (XIX) dans l'éthanol ; si l'on utilise l'acide picrique, on obtient alors directement le picrate de l'éther (XXI). Cet éther et son picrate, obtenus par les méthodes précédentes, ont été identifiés, par l'épreuve du mélange, à des échantillons préparés selon Badger et Pearce (56) en traitant une solution dans l'éthanol de diméthyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXII) soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide picrique.

La structure de l'alcool anthracénique (XIX), déjà établie par les réactions précédentes, a été confirmée par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 9) qui est très voisin de celui du diméthyl-9,10 anthracène (34 b).

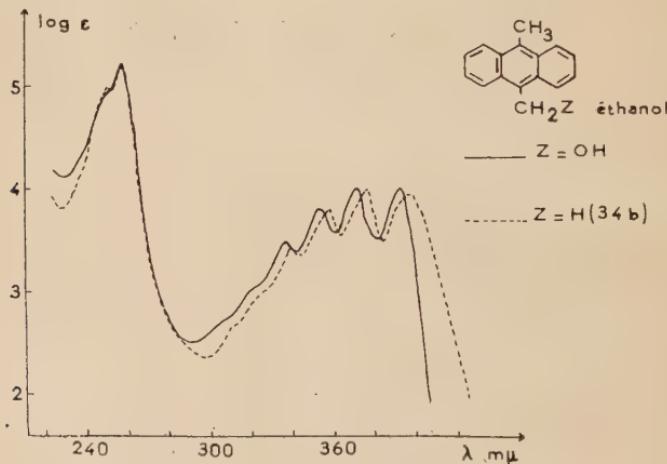


Fig. 9.

La déshydratation en milieu alcalin du dialcool mésodihydro-anthracénique trans (XI), suit un cours analogue à celle de son isomère cis (II), mais la réaction est plus rapide et plus complète puisqu'après

(56) G. M. BADGER et R. S. PEARCE. *J. Chem. Soc.*, 1950, 2314.

trois minutes de reflux dans la potasse iso-amylque, on obtient 90 p. 100 d'alcool anthracénique (xix) et que l'on ne caractérise plus de produit de départ (on se rappelle qu'après dix minutes de reflux dans le même réactif, le dialcool cis conduit à 80 p. 100 d'alcool anthracénique et 15 p. 100 de produit de départ). Cette différence de réactivité peut se justifier par des considérations d'ordre stérique. Dans les conditions utilisées, il est vraisemblable d'admettre que la déshydratation des dialcools (ii) ou (xi) est de type bimoléculaire et procède par attaque

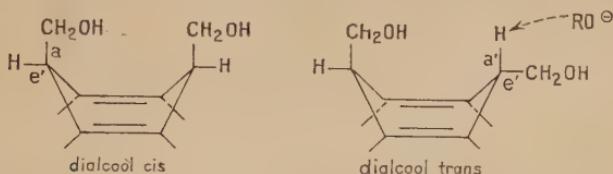


Schéma II.

nucléophile d'un hydrogène méso, conformément au mécanisme généralement admis pour ce genre de réaction. D'autre part, on peut déduire des hypothèses de Beckett et Mulley sur la configuration des dérivés dihydroanthracéniques (38), que ces hydrogènes méso sont situés, chez le dialeool cis, en position quasi équatoriale *e'* encombrée, tandis que chez l'isomère trans, l'un d'eux se trouve obligatoirement en position quasi axiale *a'* très dégagée ; son attaque par la base RO⁻ est donc facilitée, d'où une augmentation de la vitesse de déshydratation de l'alcool correspondant.

B) Cas des diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii). — Dans l'action des bases sur les diesters méthanesulfoniques cis (iii) et trans (xii), on n'isole plus, quelles que soient les conditions utilisées, de produit correspondant à une monoélimination : c'est la réaction de double élimination qui devient prépondérante.

Le traitement de ces diesters (iii) ou (xii) par divers alcalis alcooliques au reflux (solutions de potasse dans le méthanol, d'éthylate de sodium dans l'éthanol ou de *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique) conduit à des produits d'apparences identiques dans tous les cas. Ils se présentent sous forme d'une poudre orangée, d'aspect amorphe, infusible mais virant au jaune vers 200° et extrêmement peu soluble dans les solvants organiques usuels. L'analyse centésimale s'accorde avec une constitution du type (xxiv) résultant d'une polymérisation de la forme limite diradicalique (xxiii b) du bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène (xxiii). D'autre part, malgré la très faible solubilité du produit, un spectre d'absorption dans l'ultraviolet a pu être pris dans le chloroforme : en l'absence de masse moléculaire connue, il n'a fourni que des résultats qualitatifs mais ceux-ci sont également en accord avec une structure telle que (xxiv). La courbe (fig. 10) a en effet

un aspect général de type « anthracénique » ; elle présente une certaine similitude avec celles qui ont été publiées pour le diméthyl-9,10 anthracène (34 b), ou le dianthranyl-1,2 éthane (57) (fig. II), mais on note toutefois une forte atténuation de la structure fine.

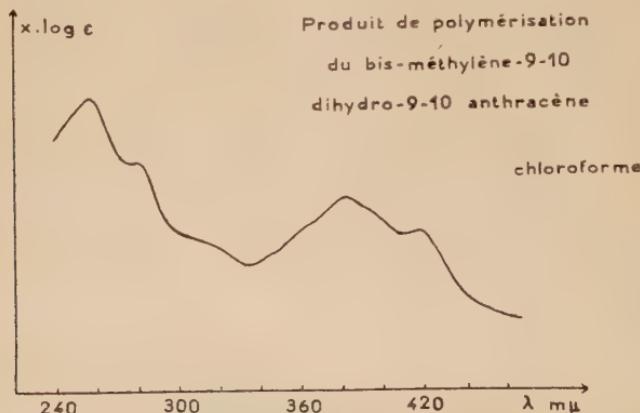


Fig. 10.

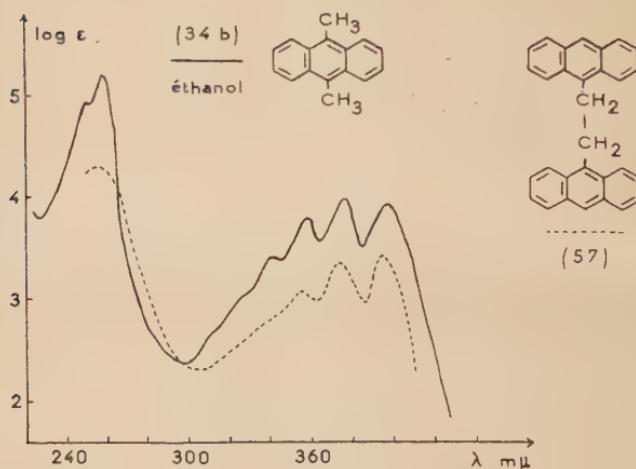


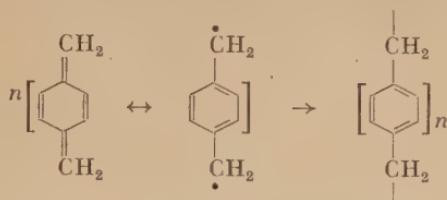
Fig. 11.

Ce polymère, qui n'a pas été étudié plus avant pour l'instant, est à rapprocher du produit que Rio a obtenu par action du zinc en poudre

(57) I. M. ROITR et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2695.

ou de l'iodure de sodium sur le bis-(chlorométhyl)-9,10anthracène⁽⁵⁸⁾(*)).

Une polymérisation du même genre a déjà été observée par plusieurs auteurs dans le cas du bis-méthylène-1,4 cyclohexadiène-2,5 au cours d'études des produits de pyrolyse du *p*-xylène [voir en particulier⁽¹⁾ (59)].



Afin d'essayer d'isoler le monomère (xxiii), j'ai ensuite opéré à température plus basse mais la solubilité des diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii) dans les alcools devient alors extrêmement faible, ce qui crée un obstacle à la réaction. Cet inconvénient a été éliminé en faisant réagir à — 25° le triton B (hydroxyde de triméthylbenzyl ammonium) sur une solution de ces diesters (iii) ou (xii) dans le tétrahydrofurane. Dans ces conditions, il ne se forme plus de polymère orangé et, après extraction à l'éther, toujours à basse température, on obtient une solution incolore qui doit contenir le monomère (xxiii). Cependant, par lente concentration sous vide de cette solution, on aboutit encore au polymère même en opérant à — 60° ou en présence d'un antioxygène tel que l'hydroquinone. On a alors cherché à isoler le monomère (xxiii) par addition de glace à sa solution dans le tétrahydrofurane : on observe tout d'abord un précipité incolore mais ce dernier jaunit en moins d'une minute et, là encore, on n'obtient finalement que le polymère. Toutefois, une série de dosages par l'iode, effectués selon une technique décrite plus loin, 1, 2 et 20 minutes après précipitation par la glace, indiquent respectivement des rendements en hydrocarbure (xxiii) de 90, 74 et 19 p. 100. La polymérisation n'est donc pas instantanée à 0° mais elle est cependant trop rapide pour permettre d'isoler et de conserver à l'état pur le bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène.

Devant cette impossibilité d'obtenir le monomère à l'état condensé, on s'est alors appliqué à démontrer son existence en solution.

Comme dans le cas du bis-méthylène-1,4 cyclohexadiène-2,5⁽⁵⁹⁾, les solutions de ce monomère (xxiii) fixent l'iode instantanément,

⁽⁵⁸⁾ G. RIO, Ann. Chim., 1954, **42**, n° 9, 229 et 233.

(*) En cours d'impression, j'ai eu connaissance d'un récent mémoire de J. H. GOLDEN (*J. Chem. Soc.*, 1961, 3741) dans lequel cet auteur reprend la technique utilisée par Rio et montre que le produit qui se forme dans ces conditions contient une proportion importante d'un dimère cyclique, le bis-diméthylène-9,10 anthracène).

⁽⁵⁹⁾ L. A. ERREDE et B. F. LANDRUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4953.

ce qui constitue un procédé de dosage commode. On isole ainsi un composé nouveau, le bis-(iodométhyl)-9,10 anthracène (xxvii). La formation de ce dernier permet de penser que le dérivé bis-méthylénique (xxiii) réagit sur l'iode sous sa forme limite diradicalique (xxiii b).

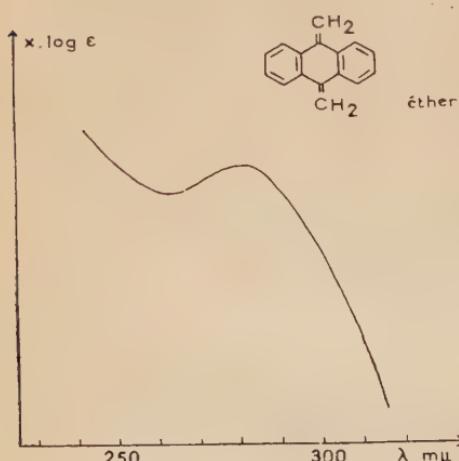


Fig. 12.

Du fait de l'instabilité du diiodure (xxvii), les pourcentages analytiques trouvés présentent toujours un défaut d'iode de quelques centièmes. On s'est donc assuré de son identité et par là-même de celle de l'hydrocarbure (xxiii) en le transformant en bis-(méthoxyméthyl)-9,10 anthracène (xxviii) par action de la potasse méthylique au reflux et en bis-(acétoxyméthyl)-9,10 anthracène (xxix) par action de l'acétate de potassium au reflux de l'acide acétique. Ces composés (xxviii) et (xxix) ont eux-mêmes été identifiés à des échantillons authentiques.⁽⁵⁸⁾

Une nouvelle preuve de l'existence du monomère (xxiii) a été fournie par le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de sa solution dans l'éther.

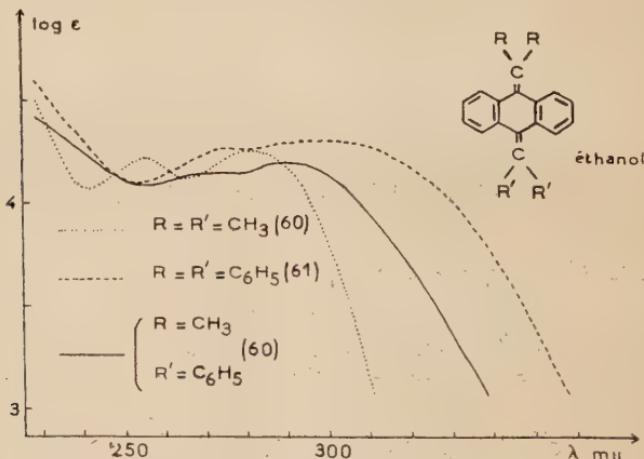


Fig. 13.

Toutefois, le dosage au moyen de l'iode de telles solutions éthérees étant assez imprécis du fait de leur dilution, cette imprécision se retrouve sur les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire ϵ . La courbe

ainsi déterminée (fig. 12) s'apparente étroitement à celles des anthraquinodiméthanes substitués par des restes méthyles ou phényles déjà connus^{(60), (61)} (fig. 13). On n'y décèle en particulier aucune des bandes rencontrées chez les composés anthracéniques et par suite, on peut attribuer à l'hydrocarbure obtenu la structure quinoïde (xxiii a).

Afin de ne négliger aucune preuve de la structure du monomère (xxiii), on a également soumis ce dernier à l'hydrogénéation catalytique en solution dans l'éther et en présence de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène est très rapide mais elle conduit à un mélange. La chromatographie sur alumine a permis d'en isoler du diméthyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène (xxvi) et l'isomère $F_{inst.} = 130^\circ$ du diméthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (xxv), tous deux déjà décrits [voir en particulier^{(62), (63), (49)}. Ces résultats permettent de penser que le bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène réagit sur l'hydrogène sous ses deux formes limites (xxiii a) et (xxiii b). L'hydrogénéation de la forme limite (xxiii a) doit conduire principalement au dérivé mésodihydrogéné (xxv) tandis que celle de la forme-limite (xxiii b) doit vraisemblablement aboutir, par l'intermédiaire du diméthyl-9,10 anthracène, à un mélange de dérivé mésodihydrogéné (xxv) et de dérivé tétrahydrogéné (xxvi). Une telle attaque d'un des noyaux latéraux de la structure anthracénique concurremment à celle des mésosommets n'est pas surprenante dans ces conditions. Elle est en effet assez générale et a déjà été rencontrée par J. Rigaudy et moi-même dans un autre cas : l'hydrogénéation catalytique de l'anthraldéhyde-9⁽¹⁰⁾.

On signalera enfin pour terminer que la décomposition des diesters méthanesulfoniques cis (iii) ou trans (xii) par le triton B à basse température conduit à des résultats semblables que l'on parte de l'un ou l'autre des deux isomères. Seule une variation de la vitesse de réaction a été observée entre les deux séries. C'est ainsi qu'après cinq minutes de contact des réactifs à -25° , le dosage à l'iode indique un rendement en bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène de 80 p. 100 dans le cas du diester trans et de 56 p. 100 dans celui du diester cis ; quel que soit l'isomère de départ, le rendement est sensiblement quantitatif après une heure. Cette différence de réactivité peut se justifier par les mêmes considérations d'ordre stérique que celles qui ont été données dans le paragraphe précédent au sujet de la déshydratation des dialcools cis (ii) et trans (xi) par les réactifs alcalins.

⁽⁶⁰⁾ J. RIGAUDY et KHA VANG THANG, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1637.

⁽⁶¹⁾ A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, D. GINSBURG et Y. HIRSHBERG, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 707.

⁽⁶²⁾ J. RIGAUDY et N. KIM CUONG, *C. R.*, 1959, 248, 262.

⁽⁶³⁾ G. M. BADGER, M. L. JONES et R. S. PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1700. Voir aussi G. M. BADGER, *The structures and reactions of the aromatic compounds*. Cambridge Univ. Press, 1954, 109.

Partie expérimentale.

1) Les dialcools mésodihydroanthracéniques primaires cis (II) et trans (XI).

Bis-(hydroxyméthyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène cis (II). — Une solution de 0,3 g de diester méthylique de l'acide mésodihydroanthracènedicarboxylique-9,10 cis (VI) (23) dans 20 cm³ d'un mélange à 50 p. 100 de tétrahydrofurane et d'éther anhydres est ajoutée goutte à goutte à 11,5 cm³ d'une solution 0,88 M d'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther. Le titre de la solution de LiAlH₄ est déterminé par dosage à l'iode selon Felkin (22). On observe un léger échauffement. La solution, qui reste limpide, est placée 10 minutes à la secouuse. On ajoute alors lentement de l'acétate d'éthyle. Il se forme un précipité incolore que l'on dissout par addition de ClH dilué. On lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. Après lavage du produit brut au benzène, on obtient 0,24 g (Rdt 99 p. 100) de dialcool cis (II) que l'on recristallise dans ce solvant : bâtonnets incolores, F_{inst.} = 165° [peu après la publication de ces résultats (47), une préparation analogue du dialcool cis a été décrite par Beckett et Lingard (49), F = 166°-168°].

Anal. : C₁₆H₁₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 6,71 ; H_{mob.}, 0,84. — Tr. : C, 80,02 ; H, 6,64 ; H_{mob.}, 0,84.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 6), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) : 262 (2,87) ; 269 (2,83).

Pour recristalliser des quantités supérieures au gramme on peut utiliser l'acétate d'éthyle dans lequel le dialcool (II) est plus soluble que dans le benzène.

On obtient le même dialcool (II) en réduisant, selon une technique semblable, l'anhydride interne (I) correspondant au diacide cis (V), préparé selon Mathieu (23), mais le rendement est abaissé (84 p. 100) par suite d'une légère résinification. Si l'on réduit le diacide cis lui-même, toujours par l'hydrure de lithium-aluminium, la résinification est encore plus importante et la réaction est incomplète puisqu'après 6 heures de contact des réactifs, on récupère 17 p. 100 de diacide de départ et le rendement en dialcool (II) n'est que de 43 p. 100.

Bis-(hydroxyméthyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène trans (XI). — On opère comme ci-dessus en partant du diester méthylique de l'acide mésodihydroanthracènedicarboxylique-9,10 trans (XV) (23). La seule différence est la nécessité d'ajouter aussi rapidement que possible la solution de diester (1 g dans 40 cm³ du mélange à parties égales d'éther et de tétrahydrofurane anhydres) à la solution d'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther (21 cm³ 0,8 M). Pour éviter un échauffement excessif on refroidit le ballon dans un bain d'eau glacée. Moins de 2 minu-

tes après le début de l'addition, l'excès de réactif est détruit par de l'acétate d'éthyle et le traitement est poursuivi comme dans le cas de l'isomère cis. Après lavage du produit brut à l'éther, on obtient 0,71 g (Rdt 87 p. 100) de dialcool trans (xi) que l'on recristallise dans le benzène en refroidissant très lentement : bâtonnets incolores, $F_{inst.} = 106^{\circ}$ - 107° .

Anal. : $C_{16}H_{18}O_2$: Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 6,71 ; H_{mob.}, 0,84. — Tr. : C, 80,1 ; H, 6,8 ; H_{mob.}, 0,81.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 6), $\lambda_{max.}$ m μ (log ε) : 257 (2,95) ; 269 (2,77).

Après plusieurs mois de conservation à l'obscurité, le produit, même soigneusement purifié, jaunit et s'altère légèrement.

Diesters méthanesulfoniques III et XII. — **Diester cis (III).** — A une solution refroidie dans la glace de 2 g de dialcool cis (ii), dans 15 cm³ de pyridine anhydre, on ajoute goutte à goutte en remuant 2,5 cm³ de chlorure de méthanesulfonyle 2 fois la quantité théorique, puis on abandonne 45 minutes à température ambiante. Il se forme des cristaux nacrés incolores de chlorure de pyridinium. On verse sur de la glace pilée, fait cristalliser par grattage, traite par ClH dilué jusqu'à acidité, lave 3 fois à l'eau puis 1 fois au méthanol. On obtient alors 3,3 g (Rdt 100 p. 100) de diester méthanesulfonique cis (iii) que l'on recristallise dans 85 cm³ d'éthanol en laissant refroidir lentement la solution : prismes massifs incolores, $F_{inst.} = 132^{\circ}$.

Anal. : $C_{18}H_{20}O_6S_2$: Calc. p. 100 : C, 54,53 ; H, 5,08 ; S, 16,17. — Tr. : C, 54,33 ; H, 5,04 ; S, 16,13.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 7), $\lambda_{max.}$ m μ (log ε) : 262 (2,71) ; 269 (2,65).

Diester trans (XII). — On suit une technique strictement identique à la précédente en partant du dialcool trans (xi). Le diester méthanesulfonique trans (xii), obtenu avec un rendement quantitatif, est recristallisé dans l'éthanol : aiguilles incolores, $F_{inst.} = 165^{\circ}$.

Anal. : $C_{18}H_{20}O_6S_2$: Calc. p. 100 : C, 54,53 ; H, 5,08 ; S, 16,17. — Tr. : C, 54,80 ; H, 5,14 ; S, 16,09.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 7), $\lambda_{max.}$ m μ (log ε) : 262 (2,74) ; 269 (2,62).

Diacétates (iv) et (XIII). — **Diacétate cis (iv).** — A une solution de 0,4 g de dialcool cis (ii), dans 10 cm³ d'acide acétique cristallisant, on ajoute goutte à goutte en remuant 1 g (0,55 cm³) d'acide sulfurique concentré. Après 48 heures d'abandon, on verse sur de la glace pilée, extrait à l'éther, lave avec CO_3Na_2 jusqu'à neutralisation, traite au noir végétal, séche et chasse le solvant. On obtient ainsi 0,51 g (Rdt 94 p. 100) de diacétate cis (iv) que l'on recristallise dans la ligroïne 60°-80° : prismes allongés incolores, $F_{tube} = 76^{\circ}$.

Anal. : $C_{20}H_{20}O_4$: Calc. p. 100 : C, 74,03 ; H, 6,22. — Tr. : C, 73,75 ; H, 6,16.

Spectre U. V. (éthanol), $\lambda_{max.}$ m μ (log ε) : 263 (2,76) ; 270 (2,73).

Par action à 90° pendant 1 heure de 0,16 cm³ d'anhydride acétique sur 0,05 g de dialcool cis (II) dissous dans 1 cm³ de pyridine, on obtient le même diacétate.

Diacétate trans (XIII). — Le traitement du dialcool trans (XI) selon l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes conduit à un produit non cristallisé (Rdt 100 p. 100 pour le diacétate).

2) Déshydratation en milieu acide.

Action du chlorure de zinc sur le dialcool (II). — 0,1 g de dialcool cis (II), 0,8 g de chlorure de zinc fraîchement fondu et pulvérisé et 3 cm³ de benzène sont placés dans un tube en verre Pyrex. Après scellement, on le plonge pendant une heure dans un bain d'huile à 150°-160° en l'agitant de temps en temps. Après refroidissement, on reprend à l'eau et à l'éther, traite par ClH dilué jusqu'à clarification, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient ainsi 0,09 g d'huile jaune que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 30 minutes à 130°. On recueille principalement, par élution au cyclohexane et au benzène, des fractions non cristallisées plus ou moins résinifiées. Par élution à l'éther, on isole un produit incolore très impur qui, après recristallisation dans le cyclohexane, fournit 0,017 g (Rdt 15 p. 100) d'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VII) identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon obtenu selon la technique décrite ci-dessous ($F_{\text{tube}} = 86^{\circ}\text{-}87^{\circ}$).

Action de l'acide acétique sur les diesters méthanesulfoniques (III) et (XII). — 1 g de diester méthanesulfonique cis (III) et 25 cm³ d'acide acétique sont portés au reflux pendant 50 heures. La solution prend une coloration vert pâle et une fluorescence bleue. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, traite au bicarbonate de sodium jusqu'à neutralisation, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,63 g d'une huile jaune à fluorescence bleue que l'on soumet à la chromatographie sur alumine séchée 30 minutes à 125°. On sépare ainsi :

- a) par élution au cyclohexane d'une zone incolore et non fluorescente, 0,02 g (Rdt 4 p. 100) de dibenzo-1.2 -5.6 cyclooctatétrène (X) ;
- b) par élution au benzène d'une zone incolore à fluorescence bleue, 0,23 g d'huile jaune incristallisable ;
- c) par élution à l'éther d'une zone incolore et non fluorescente, 0,34 g (Rdt 60 p. 100) d'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (VII) puis 0,05 g d'huile incolore incristallisable.

Le traitement dans les mêmes conditions du diester méthanesulfonique trans (XII) conduit à des résultats de même nature.

DIBENZO-1.2-5.6 CYCLOOCTATÉTRÈNE (X). — Prismes massifs incolores (éthanol), $F_{\text{inst.}} = 107^{\circ}\text{-}108^{\circ}$ [$F = 106,2^{\circ}\text{-}106,9^{\circ}$ d'après (53 a)].

$F = 106,8^\circ\text{--}108,1^\circ$ d'après (52)]. Ce composé a été identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon authentique aimablement fourni par le Professeur Cope.

HYDROXYMÉTHYL-1 DIBENZO-2.3-6.7 CYCLOHEPTATRIÈNE (VII). — Par recristallisation dans le cyclohexane, ce composé se présente sous forme d'un feutrage incolore d'aspect cotonneux envalissant toute la masse : $F_{\text{tube}} = 86^\circ\text{--}87^\circ$.

Anal. : $C_{16}H_{14}O$: Calc. p. 100 : C, 86,45 ; H, 6,35 ; H_{mob.}, 0,45. — Tr. : C, 86,35 ; H, 6,21 ; H_{mob.}, 0,46.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 8), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) : 292 (4,15).

HYDROLYSE ALCALINE DE LA FRACTION b PRÉCÉDENTE. — Par reflux dans la potasse méthylique M pendant 10 minutes, cette fraction conduit principalement à l'alcool à cycle central heptagonal (vii). Elle est donc vraisemblablement constituée par l'acétate (ix) de cet alcool, souillé d'une impureté fluorescente. L'alcool (vii) ainsi obtenu représente un rendement de 28 p. 100 par rapport au diester méthanesulfonique de départ.

Action du mélange acide acétique-acide chlorhydrique sur les diesters méthanesulfoniques (III) et (XII). — 0,5 g de diester méthanesulfonique *cis* (III) et 10 cm³ d'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique concentré sont placés dans un tube en verre Pyrex. Après scellement, on tiédit en agitant jusqu'à dissolution puis on plonge le tube dans un bain d'huile à 130° pendant 2 heures. Le contenu, qui a une coloration brun verdâtre, est repris à l'eau et à l'éther. On traite par du bicarbonate de sodium jusqu'à neutralisation, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,3 g de cristaux résineux.

La chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 125° permet d'en séparer :

a) par élution au cyclohexane d'une zone incolore et pratiquement non fluorescente, 0,28 g (Rdt 92 p. 100) de chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (viii) ;

b) par élution au benzène d'une zone légèrement jaune à fluorescence bleue, 0,01 g d'huile incristallisable dont l'hydrolyse alcaline conduit principalement à l'alcool à cycle central heptagonal (vii) ;

c) par élution à l'éther d'une zone incolore et non fluorescente, 0,01 g (Rdt 4 p. 100) d'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (vii).

Le chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (viii) se présente, après recristallisation dans le méthanol, en bâtonnets incolores, $F_{\text{tube}} = 70^\circ\text{--}70,5^\circ$.

Anal. : $C_{16}H_{13}Cl$: Calc. p. 100 : C, 79,82 ; H, 5,44 ; Cl, 14,73. — Tr. : C, 79,67 ; H, 5,24 ; Cl, 14,80.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 8), $\lambda_{\text{max.}} \text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) : 291 (4,17).

Si au lieu d'opérer en tube scellé on chauffe au reflux pendant 50 heures une solution de diester (III) dans l'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique concentré, les résultats sont qualitativement de même nature mais le rendement en chlorure (VIII) (45 p. 100) est abaissé au profit de l'alcool correspondant (VII) (Rdt 36 p. 100).

Dans tous les cas, les résultats restent semblables aux précédents lorsque l'on remplace le diester méthanesulfonique *cis* (III) par son isomère *trans* (XII).

Action du mélange acide acétique-acide chlorhydrique sur l'alcool (VII). — 0,025 g d'alcool à cycle central heptagonal (VII) et 2 cm³ d'acide acétique, contenant 10 p. 100 de ClH concentré, sont chauffés à 130° en tube scellé pendant 2 heures. Après un traitement identique à celui qui est décrit au paragraphe précédent, on sépare par chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 125°, 44 p. 100 d'alcool de départ (VII), 11 p. 100 de son chlorure (VIII) et 45 p. 100 de son acétate (IX) non cristallisé.

Action du chlorure de thionyle sur l'alcool (VII). — A une solution refroidie dans la glace de 0,025 g d'alcool à cycle central heptagonal (VII) dans 2 cm³ de pyridine, on ajoute 3 gouttes de chlorure de thionyle. On porte alors à 100° pendant une heure, reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave à ClH dilué puis à l'eau, sèche et chasse le solvant. Le produit brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur alumine séchée 15 minutes à 125° : on isole 0,021 g (Rdt 80 p. 100) de chlorure (VIII).

Action de l'anhydride acétique sur l'alcool (VII). — A une solution de 0,01 g d'alcool à cycle central heptagonal (VII) dans 1 cm³ de pyridine, on ajoute 0,04 cm³ d'anhydride acétique (10 fois la quantité théorique) puis on maintient une heure à 90°. On reprend à l'eau et à l'éther, lave à ClH dilué puis au bicarbonate de sodium, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,012 g [Rdt 100 p. 100 pour l'acétate (IX)] d'huile incolore ; tous les essais pour en amorcer la cristallisation sont restés sans succès. Par reflux dans la potasse méthylique M pendant 10 minutes, cette huile redonne quantitativement l'alcool de départ (VII).

Méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (XVI). — 0,25 g de chlorure (VIII) et 4 cm³ de potasse éthylique M sont placés dans un tube en verre Pyrex. Après scellement, on tiédit en agitant jusqu'à dissolution puis on plonge le tube pendant 20 minutes dans un bain d'huile à 135°. Il se forme sur les parois un dépôt cristallin de chlorure de potassium. On reprend à l'éther, lave à l'eau, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,213 g (Rdt 100 p. 100) de méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène (XVI) que l'on recristallise dans l'éthanol : cristaux incolores, F_{inst.} = 119° [F = 119,8°-120,4° d'après (53^b) ; F = 119° d'après (13)].

Anal. : C₁₈H₁₂ : Calc. p. 100 : C, 94,08 ; H, 5,92. — Tr. : C, 93,9 ; H, 6,1.

Spectre U. V. (éthanol) : identique à celui qui a déjà été publié (55).

Halochromie rouge vif dans SO₄H₂ concentré (53 b).

Le produit ainsi obtenu a en outre été identifié, par l'épreuve du mélange, à un échantillon authentique préparé selon Cope et Fenton (53 b).

3) Déshydratation en milieu alcalin.

A) **Cas des dialcools libres (II) et (XI).** — Action de la potasse iso-amylque au reflux sur les dialcools (II) et (XI). — On dissout en tiédissant 1 g de dialcool cis (II) dans 5 cm³ de potasse iso-amylque M puis on porte au reflux pendant 10 minutes sous un léger courant d'azote. La solution, qui a pris une coloration jaune-orangé, laisse déposer par refroidissement d'abondants cristaux jaunes. On les essore, lave trois fois avec de l'éthanol aqueux à 50 p. 100 et obtient ainsi 0,72 g (Rdt 78 p. 100) de méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (XIX) à l'état brut, F_{inst.} = 228°. Les liqueurs mères sont extraites au benzène. On lave la solution organique à l'eau, sèche et chasse le solvant. Les cristaux très résineux ainsi isolés, sont d'abord lavés au cyclohexane puis recristallisés dans 2 cm³ d'éthanol. Après séparation de quelques milligrammes de produit jaune insoluble et infusible, on obtient, par refroidissement, une nouvelle fraction de 0,02 g (Rdt 2 p. 100) de cristaux jaunes d'alcool anthracénique (XIX) puis, après concentration, 0,15 g (15 p. 100) de cristaux incolores de dialcool de départ (II), identifiés par l'épreuve du mélange.

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, le dialcool trans (XI) conduit à la formation d'abondantes aiguilles jaunes après une minute seulement de reflux dans la potasse iso-amylque M. On arrête la réaction au bout de trois minutes et traite de façon identique au cas précédent. On isole ainsi un premier jet d'alcool anthracénique brut (XIX), F_{inst.} = 228°, avec un rendement de 87 p. 100. Dans les liqueurs de lavage, on récupère encore 3 p. 100 de cet alcool mais on ne caractérise pas de produit de départ.

Méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (XIX). — L'obtention à l'état pur de cet alcool s'est révélée difficile si l'on opère par recristallisation dans le benzène ou l'éthanol du produit brut provenant de la déshydratation du dialcool mésodihydroanthracénique cis (II) selon la technique précédente. Les fines aiguilles jaunes d'alcool anthracénique (XIX) ainsi isolées donnent bien des résultats analytiques conformes à la théorie mais elles présentent généralement un point de fusion peu net (F_{inst.} = 225°-228°), même après plusieurs recristallisations. La chromatographie sur alumine ou la sublimation n'ont pas donné des résultats plus satisfaisants. Au contraire, le passage par l'intermédiaire de

l'acétate correspondant (xx) conduit, après hydrolyse alcaline, à l'alcool anthracénique (xix) à l'état pur : $F_{inst.} = 229^\circ$.

0,2 g d'acétate (xx) (voir ci-dessous) sont dissous dans 15 cm³ de méthanol à l'ébullition ; on ajoute alors 5 cm³ de potasse méthylique 4 M et poursuit le chauffage. Après 2 minutes, on observe l'apparition d'abondants cristaux jaunes. On maintient le reflux pendant 10 minutes, reprend à l'eau, essore et lave 3 fois avec du méthanol aqueux à 50 p. 100. On obtient ainsi 0,165 g (Rdt 98 p. 100) de fines aiguilles jaunes de méthyl-9 hydroxyméthyl-10 anthracène (xix), $F_{inst.} = 229^\circ$. Le point de fusion n'est pas modifié après plusieurs recristallisations dans le benzène.

Anal. : C₁₆H₁₄O : Calc. p. 100 : C, 86,45 ; H, 6,35 ; H_{mob.}, 0,45. — Tr. : C, 86,7 ; H, 6,2 ; H_{mob.}, 0,47.

Spectre U. V. (éthanol) (fig. 9), $\lambda_{max.}$ m μ ($\log \epsilon$) : 258 (5,21) ; 337 (3,48) ; 354 (3,81) ; 372 (4,02) ; 393 (4,0).

Il est à noter que si l'alcool anthracénique (xix) est préparé par déshydratation en milieu alcalin du dialcool mésodihydroanthracénique trans (xi), le produit brut ne présente plus les difficultés de purification précédentes : une simple recristallisation dans le benzène est suffisante.

Méthyl-9 acétoxyméthyl-10 anthracène (xx). — 0,5 g d'alcool anthracénique (xix) sont dissous dans 7 cm³ de pyridine anhydre. On ajoute 1 cm³ d'anhydride acétique, maintient 1 heure à 90° puis abandonne une nuit à température ambiante. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave la solution éthérée avec ClH dilué, puis avec CO₃HNa, sèche et chasse le solvant. On obtient 0,59 g (Rdt 99 p. 100) d'acétate (xx) que l'on recristallise dans 15 cm³ de cyclohexane : paillettes jaunes, $F_{inst.} = 148^\circ$.

Anal. : C₁₈H₁₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 81,79 ; H, 6,1. — Tr. : C, 81,9 ; H, 6,1.

Spectre U. V. (éthanol), $\lambda_{max.}$ m μ ($\log \epsilon$) : 257 (5,21) ; 338 (3,45) ; 356 (3,82) ; 374 (4,02) ; 395 (4,0).

Méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (xxi). — *a)* A PARTIR D'ALCOOL ANTHRACÉNIQUE (xix). — 0,2 g de cet alcool (xix), 0,4 g d'acide picrique et 6 cm³ d'éthanol absolu sont portés au reflux pendant 1 heure. Par refroidissement, la solution laisse déposer 0,33 g de prismes brun rouge de picrate de l'éther (xxi), $F_{inst.} = 126^\circ$ [$F = 117^\circ$ - 118° d'après (56)]. Un échantillon préparé selon Badger et Pearce (56) par action de l'acide picrique sur une solution dans l'éthanol de diméthyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (xxii), présente un point de fusion instantané de 126° et ne dépressionne pas en mélange avec le picrate obtenu ci-dessus.

La décomposition par l'ammoniaque d'une solution dans le benzène de picrate précédemment préparé à partir de l'alcool (xix) conduit

au méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (xxi) que l'on recristallise dans l'éthanol : cristaux jaunes, $F_{inst.} = 105^{\circ}$ - 106° [$F = 106^{\circ}$ - 107° d'après (56)], ne présentant pas de dépression à l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé selon Badger et Pearce (56).

Anal. : $C_{18}H_{18}O$: Calc. p. 100 : C, 86,36 ; H, 7,25. — Tr. : C, 86,6 ; H, 7,3.

L'éther (xxi) ainsi obtenu a un spectre d'absorption U. V. sensiblement identique à celui qui a déjà été publié (56).

b) A PARTIR DU DIALCOOL MÉSODIHYDROANTHACÉNIQUE (ii). —

Dans un tube à essais en verre Pyrex, on place 0,05 g de dialcool cis (ii), une pastille de potasse (0,11 g environ) et 2 cm³ d'éthanol absolu. Après avoir scellé le tube, on le plonge pendant une heure et demie dans un bain d'huile à 135°-140°. On reprend à l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche, chasse le solvant et lave le produit brut avec quelques gouttes d'éthanol. On obtient ainsi 0,048 g (Rdt 93 p. 100) de méthyl-9 éthoxyméthyl-10 anthracène (xxi).

B) Cas des diesters méthanesulfoniques (iii) et (xii). — Action des réactifs alcalins à chaud sur les diesters (iii) et (xii). — L'emploi de divers alcalis alcooliques au reflux (potasse méthylique, éthylate de sodium dans l'éthanol, *t*-butylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique) conduit à des produits d'apparences identiques dans tous les cas.

On dissout 0,15 g de diester méthanesulfonique cis (iii) dans 5 cm³ d'éthanol absolu à l'ébullition puis on ajoute 5 cm³ d'une solution M d'éthylate de sodium dans l'éthanol. Il se forme aussitôt un précipité orangé. Après 5 minutes de reflux, on laisse refroidir, essore, lave à l'éthanol puis à l'acétone. On obtient ainsi 0,06 g d'un composé orangé, infusible mais virant au jaune au-dessus de 200° et charbonnant sans fondre vers 450°-500°. L'analyse permet de lui attribuer une constitution ($C_{16}H_{12}$)_n.

Anal. : ($C_{16}H_{12}$)_n : Calc. p. 100 : C, 94,08 ; H, 5,92. — Tr. : C, 94,08 ; H, 6,11.

Spectre U. V. (chloroforme) (fig. 10), $\lambda_{max.}$ m μ : 257, 281, 382, 419.

Ce produit est extrêmement peu soluble dans des solvants organiques aussi divers que le benzène, le toluène, le xylène, le chloroforme, l'acétone, l'éthanol, l'acide acétique, le dioxane, le tétrahydrofurane, le sulfure de carbone, le chlorobenzène, la téraline ; il présente une faible fluorescence jaune à l'état sec et une fluorescence jaune verdâtre lorsqu'il est en présence de la plupart des solvants précédents.

Si l'on traite dans les mêmes conditions le diester méthanesulfonique trans (xii), on obtient un solide orangé infusible dont les caractéristiques et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet sont identiques à ceux du produit précédent.

Anal. : ($C_{16}H_{12}$)_n : Calc. p. 100 : C, 94,08 ; H, 5,92. — Tr. : C, 94,2 ; H, 5,8

Spectre U. V. (chloroforme), $\lambda_{max.}$ m μ : 257, 281, 382, 419.

Action du triton B à basse température sur les diesters (III) et (XII): bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXIII). — Technique générale. — A une solution refroidie à -25° de 0,05 g de diester méthanesulfonique cis (III) ou trans (XII) dans 2 cm³ de tétrahydrofurane exempt de peroxydes, on ajoute 0,8 cm³ d'une solution 1,3 N de triton B dans le méthanol, également refroidie à -25° (4 fois la quantité théorique). Des cristaux nacrés incolores apparaissent après 1 minute environ. Le mélange réactionnel A ainsi obtenu a alors été traité selon l'une ou l'autre des techniques suivantes :

a) Dosage du bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXIII). — Après 1 heure d'abandon à -25° du mélange réactionnel A, on traite par 0,5 cm³ d'acide acétique dilué de deux fois son volume d'eau et préalablement refroidi à la limite de congélation. L'excès de triton B est ainsi neutralisé et les cristaux nacrés précédemment formés se dissolvent. On ajoute alors rapidement 5 cm³ d'une solution 0,1 N d'iode dans le tétrachlorure de carbone. Il se forme un abondant précipité ocre jaune de bis-(iodométhyl)-9,10 anthracène (XXVII). Après addition de quelques grains d'iodure de potassium et d'un peu d'empois d'amidon, on dose l'iode en excès par le thiosulfate de sodium 0,1 N. De la quantité d'iode consommé, on déduit le rendement en bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXIII) qui est de 97 à 100 p. 100, quelle que soit la nature stéréochimique du diester de départ (III) ou (XII). Si, au lieu de laisser les réactifs en contact pendant 1 heure on arrête la réaction après 5 minutes à -25° , le dosage à l'iode indique un rendement en composé bis-méthylénique (XXIII) de 56 p. 100 lorsqu'on part de diester méthanesulfonique cis (III) et de 80 p. 100 lorsqu'on part de son isomère trans (XII).

b) Concentration à basse température des solutions de bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXIII). — Après 1 heure d'abandon à -25° du mélange réactionnel A obtenu selon la technique générale décrite ci-dessus, on reprend à l'éther préalablement refroidi au-dessous de 0° puis à l'eau en présence de glace. On ajoute goutte à goutte ClH dilué jusqu'à neutralisation de l'excès de triton B, lave à l'eau à 0° et sèche sur SO₄Na₂. On évapore alors le solvant sous le vide d'une trompe à eau en maintenant la solution éthérée, qui est incolore, à -60° au moyen d'un mélange réfrigérant neige carbonique-chloroforme. L'évaporation complète demande 3 jours. On ne recueille, sur les parois du tube, qu'un produit polymérisé, jaune et infusible.

Dans une autre expérience, cette concentration a été effectuée à 0° après avoir ajouté à la solution de monomère (XXIII) 1,5 mg d'hydroquinone. Là encore on ne recueille qu'un produit polymérisé jaune et infusible.

c) ESSAIS DE SÉPARATION DU BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (XXIII) PAR PRÉCIPITATION. — Trois fractions de 0,05 g de diester méthanesulfonique *cis* (III) sont traitées simultanément par le triton B selon la technique générale précédemment décrite. Après 1 heure de contact des réactifs à — 25°, on ajoute quelques morceaux de glace dans chaque tube. On observe d'abord la dissolution des cristaux nacrés formés au cours de la réaction, puis l'apparition d'un précipité incolore qui commence à jaunir après quelques dizaines de secondes. L'un des tubes est traité aussi vite que possible par de l'acide acétique dilué puis par de l'iode selon la technique décrite au paragraphe *a)* ci-dessus. Il s'écoule environ 1 minute entre l'addition de la glace et celle de l'iode. Les deux autres tubes sont traités de façon semblable en attendant respectivement 2 et 20 minutes entre la précipitation par la glace et l'addition d'iode. Les rendements en bis-méthylène-9.10 dihydro-9.10 anthracène, déterminés après dosage de l'excès d'iode, sont respectivement de 90, 74 et 19 p. 100.

Si l'on essaye de séparer par filtration le précipité formé après addition de glace, on n'isole qu'un produit polymérisé jaune et infusible.

d) SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET DU BIS-MÉTHYLÈNE-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE (XXIII). — Ce spectre a été déterminé sur une solution de monomère (XXIII) dans l'éther, préparée extemporanément.

Après 1 heure d'abandon à — 25° du mélange réactionnel *A* obtenu selon la technique générale décrite ci-dessus, on reprend à l'éther R. P. puis on effectue 6 lavages à l'eau distillée en présence de glace. La solution éthérée incolore est séchée sur sulfate de sodium. On peut déterminer, par dosage à l'iode sur une partie aliquote, la concentration en composé bis-méthylénique (XXIII) mais du fait de la dilution de cette solution, ce dosage est entaché d'une grande imprécision. La courbe d'absorption du composé (XXIII) ainsi déterminée (fig. 12) présente un maximum à 283 mμ. Un témoin, obtenu dans les mêmes conditions mais en l'absence d'ester méthanesulfonique, présente une absorption pratiquement nulle entre 200 et 350 mμ.

e) Bis-(iodométhyl)-9.10 ANTHRACÈNE (XXVII). — Après 1 heure d'abandon à — 25° du mélange réactionnel *A* obtenu à partir de 0,25 g de diester méthanesulfonique *cis* (III) ou *trans* (XII) selon la technique générale précédemment décrite, on ajoute 1 cm³ d'un mélange à 50 p. 100 et refroidi à 0° d'eau et d'acide acétique, puis, aussitôt après, une solution préparée extemporanément de 0,32 g d'iode dans 2 cm³ de tétrahydrofurane à 0°. Il se forme un abondant précipité brun. On dilue avec 80 cm³ d'eau à température ambiante puis on agite dans une ampoule à décanter avec du thiosulfate de sodium jusqu'à virage de la coloration au jaune clair. On essore, lave à l'eau, sèche et obtient 0,24 g

(Rdt 83 p. 100) de bis-(iodométhyl)-9,10 anthracène (xxvii) à l'état brut. On le recristallise dans le benzène en opérant rapidement : bâtonnets prismatiques jaunes, infusibles, mais se décomposant à la chaleur avec émission de vapeurs violettes d'iode. Cette décomposition est rapide au-dessus de 120° et, après un brunissement passager, il reste un résidu jaune infusible d'aspect semblable à celui du produit de polymérisation du bis-méthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène. Du fait de cette instabilité, les analyses du diiodure (xxvii) présentent toujours un léger défaut d'iode (3 à 4 p. 100 environ). Afin de s'assurer de sa structure, ce diiodure a alors été transformé en deux composés déjà décrits :

1^o *Bis-(méthoxyméthyl)-9,10 anthracène* (xxviii). — 0,04 g de diiodure (xxvii) et 2 cm³ de potasse méthylique M sont portés au reflux pendant 20 minutes. La solution prend une forte fluorescence bleue. On traite à l'eau, extrait à l'éther, sépare 1 mg environ de produit jaune insoluble et infusible, chasse le solvant et obtient 0,02 g de cristaux jaunes de bis-(méthoxyméthyl)-9,10 anthracène (xxviii), $F_{inst.} = 180^\circ\text{--}181^\circ$ [$F = 181^\circ\text{--}182^\circ$ d'après (58)], ne présentant pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique (58).

2^o *Bis-(acétoxyméthyl)-9,10 anthracène* (xxix). — 0,065 g de diiodure (xxvii), 0,5 g d'acétate de potassium fraîchement fondu et pulvérisé et 3 cm³ d'acide acétique sont portés au reflux pendant 1 heure. On reprend à l'eau et sépare par centrifugation le précipité jaune formé que l'on recristallise dans l'éthanol ou le benzène. On obtient ainsi des prismes allongés jaune clair de bis-(acétoxyméthyl)-9,10 anthracène (xxix), $F_{inst.} = 225^\circ$ [$F = 224^\circ\text{--}225^\circ$ d'après (58)], ne présentant pas de dépression en mélange avec un échantillon authentique (58).

f) HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DU BIS-MÉTHYLÈNE-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACÈNE (xxiii). — A partir de 0,2 g de diester méthanesulfonique cis (iii) on prépare une solution dans l'éther du composé bis-méthylénique (xxiii) en suivant la technique décrite au paragraphe b) ci-dessus. On ajoute 0,5 g de nickel de Raney fraîchement préparé et agite en présence d'hydrogène. L'absorption est d'abord rapide (23 cm³ à 0°-760 mm en 3 minutes) puis devient ensuite négligeable. On arrête après 7 minutes, sépare le nickel par filtration, chasse le solvant, lave les cristaux bruts à l'éthanol et obtient 0,082 g de paillettes incolores, $F_{inst.} = 80^\circ\text{--}82^\circ$. Après recristallisation dans l'éthanol le point de fusion reste peu net, $F_{inst.} = 80^\circ\text{--}85^\circ$. En soumettant ce dernier produit à la chromatographie sur alumine (séchage 15 minutes à 140°; colonne de 50 cm de hauteur), on obtient successivement, par élution au cyclohexane, 40 p. 100 de l'isomère $F_{inst.} = 130^\circ$ du diméthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (xxv) [$F = 130^\circ\text{--}131^\circ$ d'après (63); $F = 130^\circ$ d'après (49)], 32 p. 100 d'un mélange de caractéristiques semblables à celles du produit de départ et 20 p. 100 de

diméthyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène (xxvi), $F_{inst.} = 110^\circ$ [$F = 110^\circ\text{--}110,5^\circ$ d'après (62)]. Ce dernier a été identifié à un échantillon authentique (62) par l'épreuve du mélange. Quant à l'isomère $F = 130^\circ$ du diméthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (xxv), un échantillon de référence a été préparé par réduction du diméthyl-9,10 anthracène au moyen du sodium dans l'éthanol (63). Beckett et Lingard (49) ont récemment montré que cet isomère $F = 130^\circ$ devait être regardé comme ayant la configuration *cis* (xxv *b*), contrairement à ce qui avait été antérieurement proposé (63).

FORMULES DU CHAPITRE III

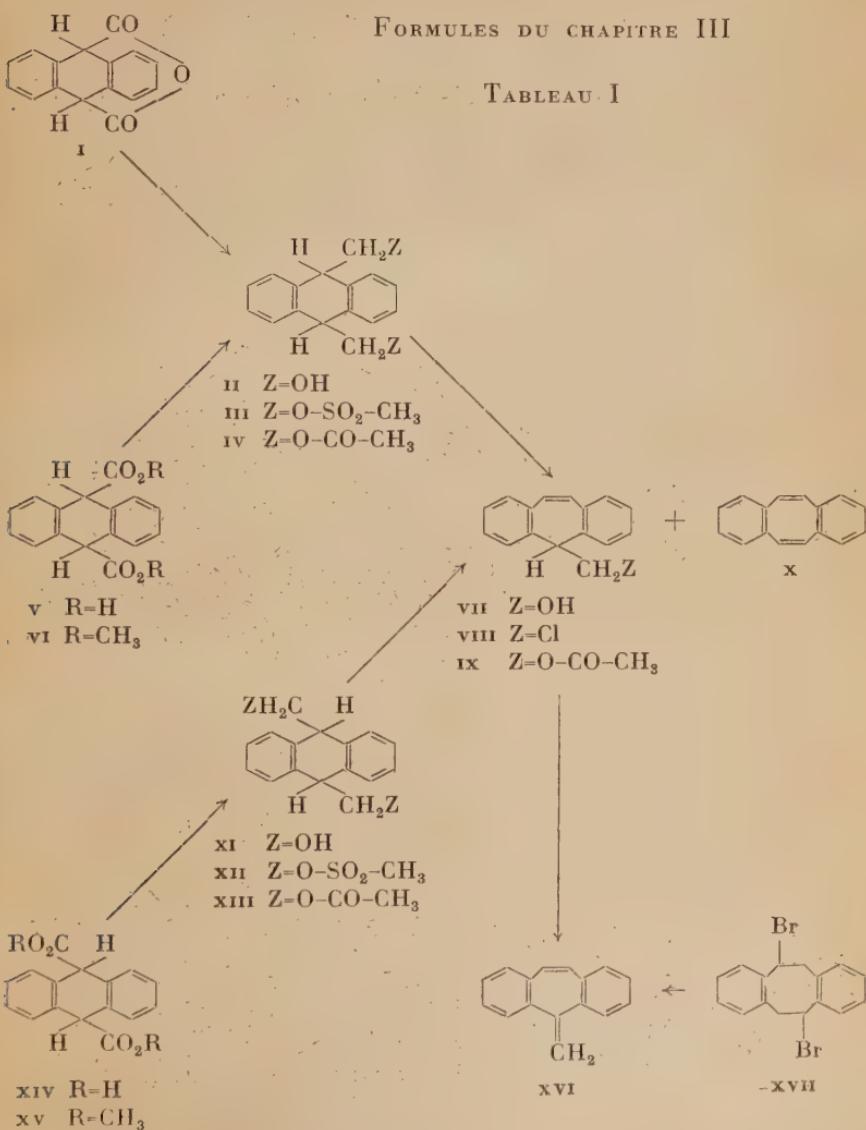


TABLEAU II

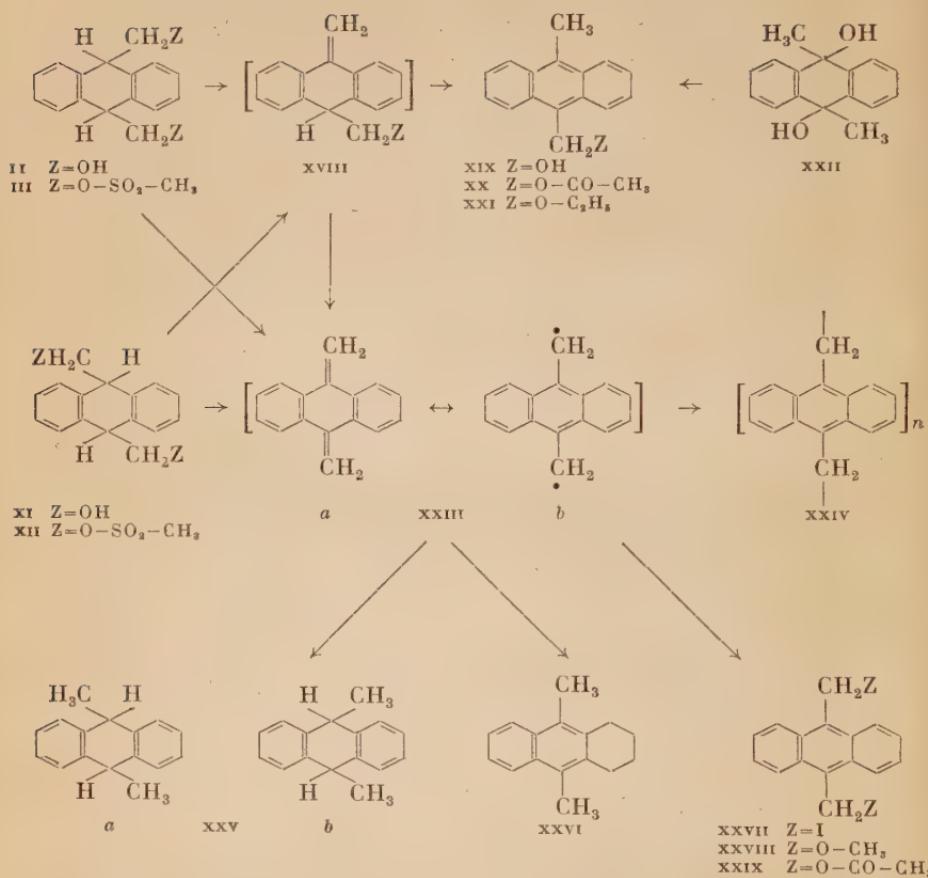


TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 6

	Pages
Titre de volume	1
Constantin GEORGULIS. — Contribution à l'étude cinétique de quelques schémas réactionnels dans le domaine de la transposition allylique.	5
Ali-Naghi AKHAVAN-NIAKI. — Contribution à l'étude des substitutions dans les apatites.	51
M. BERNARD. — Étude de quelques carbamates métalliques	81
Louis-Maurice ROCH. — Contribution à l'étude des hydroxyméthylène-cétones.	105
Jacques DÉUIT. — Contribution à l'étude de la réduction de l'hémi-pentoxyde de vanadium V_2O_5	163
Pierre BERÇOT. — Contribution à l'étude de composés mésodihydroanthracéniques.	193
Simone BESNARD. — Influence de la haute pureté du fer sur son aptitude au chargement en protons (hydrogène cathodique) et sur sa fragilité à basse température	245
Hélène BERTHOD. — Contribution à l'étude de la structure électronique de l'éthylène et de ses homologues supérieurs	285
Roger BOUAZIZ. — Contribution à l'étude des borates de lithium et de sodium	345
Magdeleine MACHTINGER-CONVERS. — Propriétés électrochimiques des oxydes de plomb	395
Marcel DELÉPINE et M ^{me} Marcelle HARISPE. — Préparation des acides trans-norpiniques actifs	457
Samad MOHSENI-KOUTCHESFEHANI. — Contribution à l'étude des apatides baryliques.	463
Claude RABY. — Quelques réactions du thiocyanate d'iode en chimie organique	481
Jacques SATGÉ. — Étude des hydrures d'alcoylgermanium	519
Charles MAZIÈRES. — Étude, sur microéchantillons, des phénomènes thermiques liés aux transformations structurales	575
M ^{me} Paule LESAGE. — De l'influence du manganèse sur les propriétés physicochimiques des trois carbures de fer	623
DÉCRET n° 61501 DU 3 MAI 1961. — Unités de mesure et Contrôle des instruments de mesure (<i>Supplément encarté au n° 5-6 de mai-juin 1961</i>).	

Antonin DELUZARCHE. — Contribution à l'étude des éthers orthotitaniques	661
J.-P. LAURENT. — Recherches magnétooptiques sur la constitution des composés d'addition des halogénures de bore avec diverses molécules organiques	677
Jean LARROUQUÈRE. — Recherches sur la réactivité de quelques dérivés thiols	733
Mme Hélène FESCHOTTE-OSTERTAG. — Équilibres entre métaux et chlorures alcalino-terreux fondus	791
M. LAVALOU. — Préparation et polycondensation des acides amino-II undécanoïques N-substitués	835
Bernard CHAUVEL. — Préparation et polycondensation de dimères de l'acide amino-II undécanoïque N-méthylé et N-éthylé sur la fonction amide	893
L. WINAND. — Étude physico-chimique du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite	941
Jean-Claude MAIRE. — Préparation et propriétés des alcoxydes de l'étain IV	969
Pierre FESCHOTTE. — Les systèmes gallium-sodium et gallium-potassium	1029
Léone MIGINIAC-GROIZELLEAU. — Nouvelles recherches dans le domaine des organo-métalliques solvatés	1071
Jean-Jacques BASSELIER. — Tétraphénylpentènediones et sels de pyrylium	1131
Georges CAUQUIS. — Oxydation et autoxydation des arylamino-9-anthracènes	1161
M. MAURIN. — Contribution à l'étude des propriétés du trithiocarbonate de sodium CS_3Na_2	1221
Michel FAYARD. — Sur les phénomènes ordre-désordre dans l'oxyde mixte $LiFeO_2$ et sur les propriétés de ses solutions solidées avec quelques oxydes du type $NaCl$	1279
Jacques HELGORSKY. — Étude des réactions entre solides dans le système Zirconium-Tungstène-Bore	1339
Seyama Kant SHUKLA. — Étude des complexes du rhodium en solution aqueuse	1383
Pierre TARDIEU. — Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques primaires et secondaires	1445
Congrès et Réunions	933
Notes et Informations	933
Livres reçus à la Rédaction	936
Livres nouveaux	937

DATE DUE

1/23

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.



3 8198 303 253 296
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

